ORSAY
N° d'ordre : 3208

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE
Spécialité PHYSIQUE DES SOLIDES

par

Michel ALBA

RECHERCHE ET ETUDE DE PHASES VERRES DE SPINS DANS LES SPINELLES DE CHROME DILUES : $Cd\,Cr_{2x}\,In_{2(1-x)}\,S_4$ ET $Zn\,Cr_{2x}\,Al_{2(1-x)}\,S_4$

Soutenue le 29 avril 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	J. FRIEDEL	Président
	N. BOCCARA	Examinateurs
	J.L. DORMANN	
	J. FERRE	
	J. HAMMANN	

ORSAY
N° d'ordre : 3208

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

Spécialité PHYSIQUE DES SOLIDES

par

Michel ALBA

RECHERCHE ET ETUDE DE PHASES VERRES DE SPINS DANS LES SPINELLES DE CHROME DILUES : $Cd\,Cr_{2x}\,In_{2(1-x)}\,S_4$ ET $Zn\,Cr_{2x}\,Al_{2(1-x)}\,S_4$

Soutenue le 29 avril 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	J. FRIEDEL	Président
	N. BOCCARA	Examinateurs
	J.L. DORMANN	
	J. FERRE	
	J. HAMMANN	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

I°) VERRES DE SPINS

A) Métalliques :---------- 9

B) Isolants : ---------- 25

II°) ECHANTILLONS

A) Spinelles de chrome :---------- 39

1) Structure cristallographique

2) Interactions magnétiques

B) Préparation des échantillons : ---------- 73

III°) METHODE EXPERIMENTALE

A) Appareillage : ---------- 91

B) Acquisition des données : ---------- 113

IV°) RESULTATS EXPERIMENTAUX

A) Susceptibilités continues : ---------- 135

1) Cd Cr_{2x} In_{2-2x} S_4

2) Zn Cr_{2x} Al_{2-2x} S_4

B) Susceptibilités alternatives : ---------- 173

1) Cd Cr_{2x} In_{2-2x} S_4

2) Zn Cr_{2x} Al_{2-2x} S_4

C) Aimantations rémanentes et trainage : --------- 189

V°) THEORIES DE DIAGRAMMES DE PHASE

A) Diagramme de K. Binder ...: ---------- 207

B) Théorie de champ moyen (S. Sarbach) :--------- 211

C) Théorie variationnelle(N. Boccara ...):------ 217

D) Sabilité de la phase verre de spins : --------- 227

CONCLUSION

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0003

"Le temps n'est plus où les phénomènes immuables focalisaient l'attention".

"Aucune solution qui fait de l'irreversibilité une illusion ou le résultat d'une description approchée ne peut plus être acceptée : l'irréversibilité est source d'ordre, créatrice d'organisation". Par son illustration de ces phrases de I. Prigogine et I. Stengers tirées de leur livre "La nouvelle alliance" l'étude des verres de spins démontre, si besoin est, sa modernité dans la science actuelle : le temps comme dimension de l'espace physique à part entière. La compréhension expérimentale et théorique de ces nouvelles phases magnétiques ne semble pas pouvoir faire l'économie de cette variable temporelle ; le paramètre d'ordre du modèle d'Edwards-Anderson, fonction de corrélation dans le temps, le prouve ; de même l'incompatibilité des températures de gel déterminées par des mesures dont les temps caractéristiques sont très différentes.

L'identification macroscopique de l'apparition d'une phase verre de spins est fondamentalement dynamique : Pic de la susceptibilité alternative, hystéresis et aimantations rémanentes.

Les mesures statiques, telle la chaleur spécifique ne "voient" pas grand chose à la température de gel ; ce qui n'est guère cohérent avec une théorie classique des phénomènes critiques.

L'introduction de cette notion d'ordre temporel permet d'appréhender le comportement "mystérieux" de certains de ces composés. On observe dans la gamme de concentration proche de la percolation, que, en abaissant la température, l'ordre ferromagnétique disparait au profit d'une phase magnétique désordonnée. L'ordre spatial à longue distance laisse place à un ordre temporel local. Les développements récents des théories de champ moyen prévoient, elles aussi, un tel comportement.

L'un des objectifs de ces théories des verres de spins est de rendre compte des diagrammes de phases observés. Par delà le problème du temps et de la stabilité des phases trouvées, une des difficultés principales de ces théories est de formaliser un ingrédient important de ces systèmes : le désordre. De même expérimentalement il est nécessaire de préciser la qualité du désordre des échantillons étudiés.

Si ce désordre ne semble pas nécessaire du moins théoriquement, un des facteurs indispensable à l'apparition d'une phase verre de spins est la présence d'interactions magnétiques compétitives. Cette compétition d'interactions, formalisée par le concept de frustration, peut se présenter sous diverses formes :

* Une interaction à longue portée oscillante comme dans les alliages dilués

* des interactions à courte portée ferromagnétiques et antiferromagnétiques

* des interactions à courte portée antiferromagnétiques sur un réseau triangulaire.

A partir de ces deux éléments, désordre et frustration, un certain nombre de modèles prévoient l'apparition de ces phases verres de spins.

L'étude des composés dilués isolants présente plusieurs intérêts. Elle permet de déterminer si les différents types de frustration sont équivalents, si la phase verre de spins est liée à une forme d'interaction donnée ou si elle représente un caractère général des systèmes désordonnés frustrés. D'autre part, un avantage des composés isolants est de présenter des interactions à courte portée entre spins voisins et seconds voisins qui sont plus faciles à formaliser théoriquement que l'interaction à longue portée des alliages dilués. Enfin le caractère isolant facilite expérimentalement les expériences sur la dynamique de ces composés par l'absence d'absorptions parasites.

A partir de ces différents critères, nous avons donc choisi deux systèmes isolants dilués susceptibles de présenter une phase verre de spins. Il faut d'abord se préoccuper du désordre : la dilution des atomes magnétiques doit pouvoir se faire régulièrement et totalement, sans trop perturber toutefois les interactions magnétiques. Nous nous sommes fixé sur le réseau spinelle qui donne de nombreuses solutions solides. Il faut ensuite déterminer les composés frustrés suivant les deux mécanismes possibles. Nous avons choisi la compétition entre des interactions ferromagnétiques de spins premiers voisins et des interactions antiferromagnétiques de spins seconds voisins. Cette compétition dans les spinelles purs peut donner lieu à deux structures magnétiques ordonnées : l'une ferromagnétique,

l'autre hélimagnétique.

Nous avons donc été conduit à étudier deux systèmes isolants dilués :

* $Cd\ Cr_{2x}\ In_{2-2x}\ S_4$, dont le composé non dilué (x=1) est ferromagnétique.

* $Zn\ Cr_{2x}\ Al_{2-2x}\ S_4$, dont le composé pur est hélimagnétique.

Nous avons mesuré les susceptibilités continues et alternatives, observées en champ très faible à l'aide d'un magnétomètre à effet Josephson. Elles ont été étudiées à basse température ($T < 70$ K) à l'aide d'un cryostat à hélium 4 pompé.

Ces mesures ont été effectuées sur dix concentrations différentes dans la série $Cd\ Cr_{2x}\ In_{2-2x}\ S_4$ allant de 15% à 98%, et sur sept concentrations dans la série $Zn\ Cr_{2x}\ Al_{2-2x}\ S_4$, de 30% à 100%. Nous avons ensuite réalisé quelques mesures de relaxations pour confirmer la nature de la phase verre de spins.

Lorsque notre étude a commencé, paraissaient les premiers résultats confirmant la présence d'un comportement verre de spins dans un système isolant dilué. On verra qu'il nous a servi de guide et de référence. Les recherches que nous présentons ici se sont développées pour poursuivre ce dialogue entre théorie et expériences, cher à I. Prigogine et I. Stengers. Et même si "on ne fait pas dire *tout* ce qu'on veut à la nature et que l'"objet" interrogé ne manque pas de moyens pour démentir l'hypothèse la plus plausible ou la plus séduisante", il est agréable d'affirmer que les comportements observés peuvent être attribué à une phase verre de spins. Et les diagrammes de phases déterminées par nos mesures sont qualitativement en accord avec les prévisions théoriques.

Un premier chapitre s'occupe de définir les verres de spin et de présenter en détail leurs propriétés dépendantes du temps.

Le chapitre 2 décrit les échantillons et explique leur choix en fonction de leurs propriétés magnétiques.

Le chapitre 3 est consacré aux méthodes expérimentales.

Chapitre 4 : Résultats expérimentaux et conclusions qui nous permettent de proposer un diagramme de phase pour chacun des deux systèmes étudiés.

Chapitre 5 : Expose les différentes théories de diagrammes de phase des verres de spins isolants. L'accord possible entre l'une des théories et les expériences a été testé.

Nous verrons en conclusion ce que l'on peut dire de cette comparaison entre théorie et expériences et vers quelles autres recherches peut déboucher notre étude.

Ce qui n'a pas de sens
a un sens supérieur à ce qui en a

FLAUBERT

CHAPITRE 1

VERRES DE SPINS

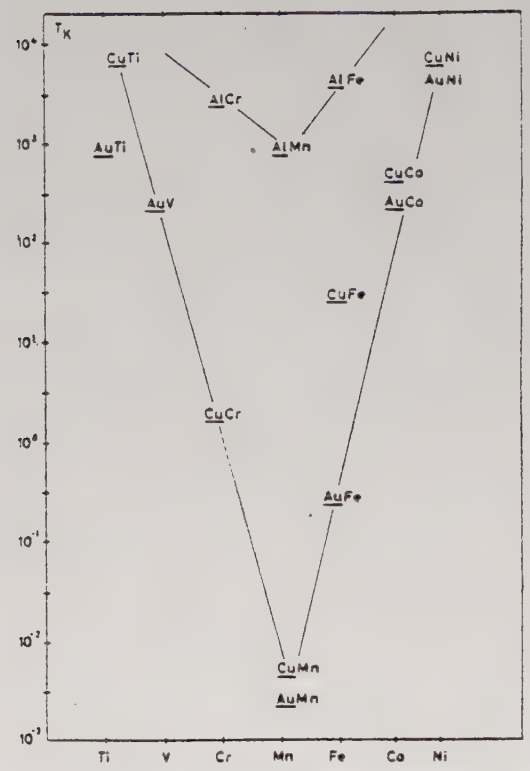
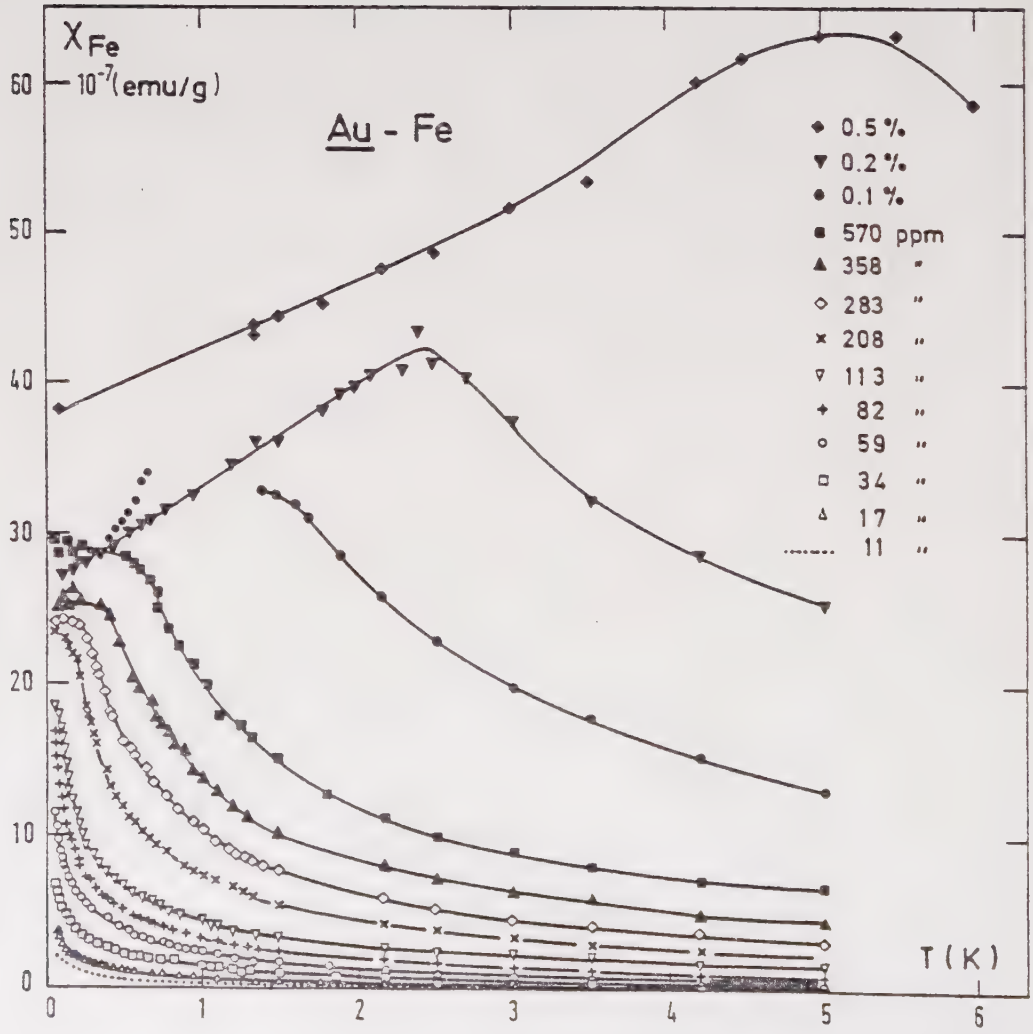


Fig. 1. Kondo temperatures of 3d transition metal impurities in gold, copper and aluminium.

G. Gruner A. Zanadowski

Progress in low temperature physics VII B p.609

Figure 2 : suceptibilité d'alliage d' Or-Fer Tholence (thèse)



INTRODUCTION AUX VERRES DE SPINS

Le sujet des verres de spins a connu, ces dernières années, un développement très important, tant du point de vue expérimental que théorique. Il n'est donc pas inintéressant de présenter un résumé succinct de l'évolution des connaissances dans ce domaine. On définira ensuite les grandes catégories de verres de spins et leurs propriétés spécifiques. Il existe sur le sujet de nombreux articles de revue dont ce chapitre s'inspire largement [18].

Les premières études ont porté sur les alliages [1][2][3] dilués d'impuretés de transition dans des matrices nobles : typiquement Cu Mn et Au Fe. Après une première période de caractérisation tant expérimentale que théorique, on aboutit vers le milieu des années 60 à une vision assez simple des composés ; Les impuretés sont classées en deux catégories : magnétiques et non magnétiques. On découvre alors l'effet Kondo, disparition à basses températures du moment de l'impureté. Ceci permet de faire le lien entre les deux classes d'impuretés [10][13].

Dans le cas des alliages dont la température de Kondo est assez basse, les composés sont assez bien caractérisés :

* La susceptibilité magnétique passe par un maximum à une température Tg proportionnelle à la concentration en impureté [3]. Elle met ainsi en évidence un ordre antiferromagnétique nouveau. L'extrapolation à température nulle de cette susceptibilité est indépendante de la concentration dans une large gamme.

* La chaleur spécifique magnétique à basse température, est très importante. Elle varie linéairement avec la température ; et le coefficient est indépendant de la concentration [1].

Elle présente ensuite un maximum très arrondi à une température T_π différente de Tg. T_π est aussi proportionnelle à la concentration [1].

Tous ces résultats sont interprétés dans un modèle de champ moyen, basée sur des Interactions R.K.K.Y. entre les Impuretés magnétiques [12].

Cette interaction vient de la polarisation par les Impuretés magnétiques des électrons de conduction de la matrice métallique [9]. Cette polarisation agit sur une autre impureté magnétique et on obtient une

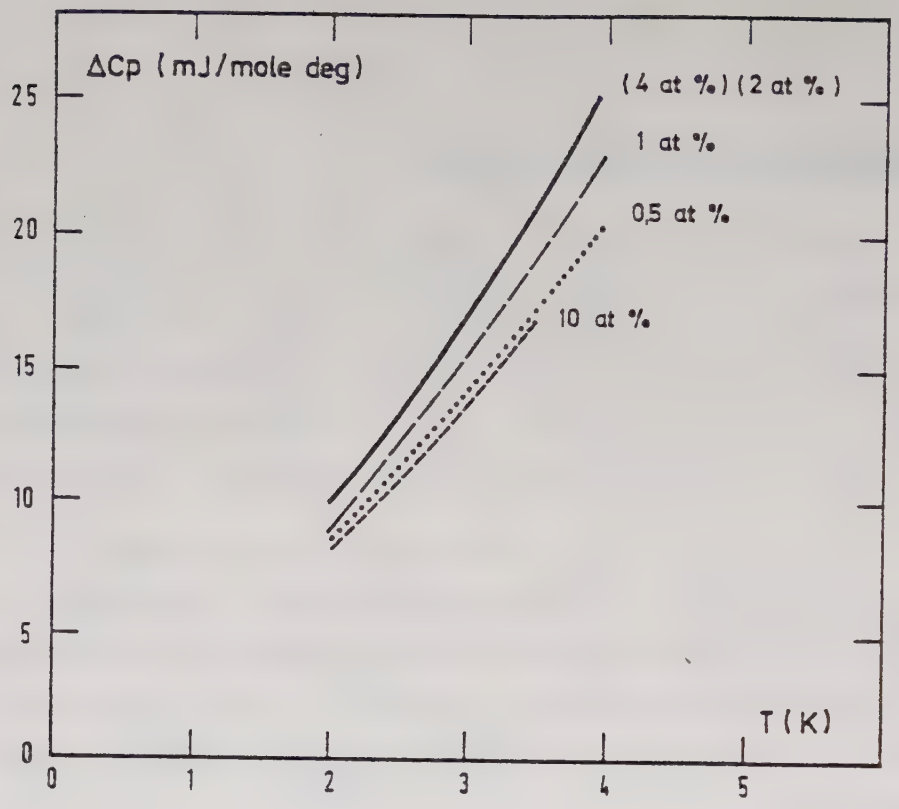


Figure 3 :

Chaleur spécifique magnétique

d'après Zimmerman (Ref.1)

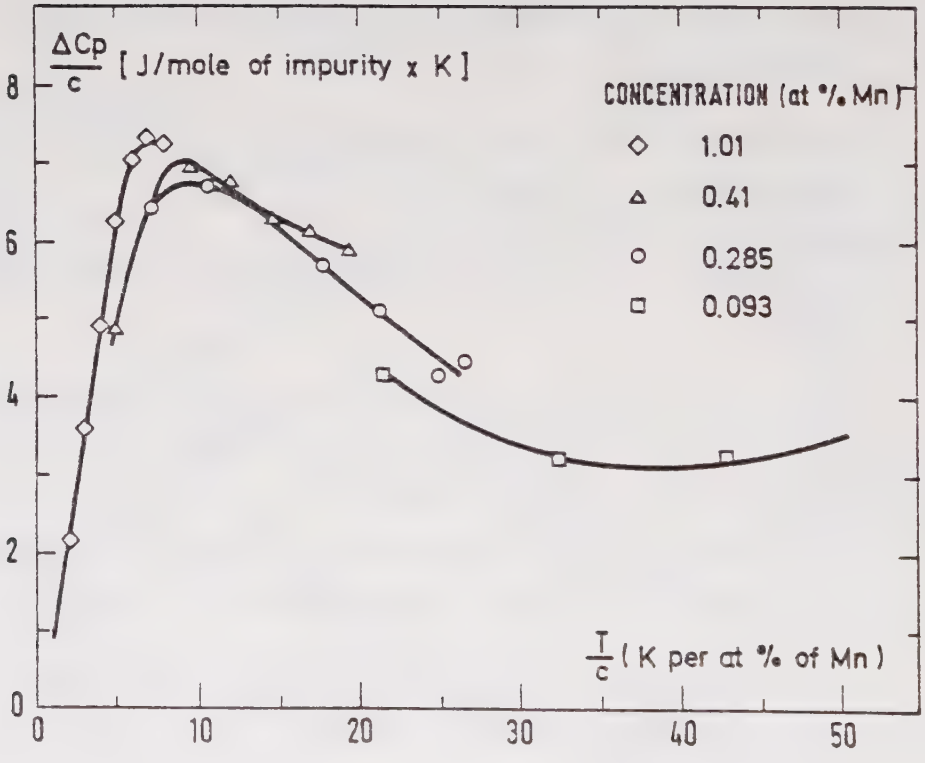


Figure 4 : Dépendance en température de la chaleur spécifique magnétique d'alliages Ag-Mn portée sur un diagramme réduit . Souletié Ref. 11

interaction indirecte de la forme [6] :

$$H_{ij} = \frac{J_o \cos (2 k_f R_{ij} + \Phi)}{R_{ij}^3} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

valable pour deux impuretés i et j de spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ distantes de R_{ij}.

Cette interaction dépend donc en amplitude et en signe de la distance entre les impuretés. Le terme en cosinus oscille sur une distance de l'ordre du paramètre de maille, ce qui est petit par rapport à la distance moyenne entre les impuretés dans les alliages dilués. On obtient, vu la répartition aléatoire des impuretés, une distribution des interactions en module et en signe. Il en résulte une distribution continue P(H) du champ effectif vue par une impureté [5][7].

La forme en $1/R^3$ de l'Interaction permet aussi de déterminer une longueur de corrélation en $C^{-1/3}$ [8]. Ceci est la base des lois d'échelle [11][12]. Ces lois sont des lois de correspondance entre alliages de concentration différente. Elles démontrent que les fonctions thermodynamiques rapportées à une impureté, sont des fonctions universelle des coordonnées réduites $\frac{T}{c}$ et $\frac{H}{c}$, T étant la température, H le champ appliqué, c la concentration. Pour la chaleur spécifique C et l'aimantation M on peut écrire :

$$\frac{C}{c} = f (\frac{T}{c} , \frac{H}{c}) \qquad \frac{M}{c} = g (\frac{T}{c} , \frac{H}{c})$$

Ceci permet d'interpéter, à partir de la variation linéaire de la chaleur spécifique magnétique, le fait que le coefficient γ de cette variation ne dépende pas de la concentration. De même la susceptibilité à T=0 ne dépend pas de la concentration [10].

Quel est l'ordre de grandeur des phénomènes observés ???

Les concentrations utilisées sont faibles : au dessus d'une centaine de ppm (pour éviter les interférences avec l'effet Kondo) [13] jusqu'à environ 1%, concentration à partir de laquelle les effets des premiers voisins se font sentir.

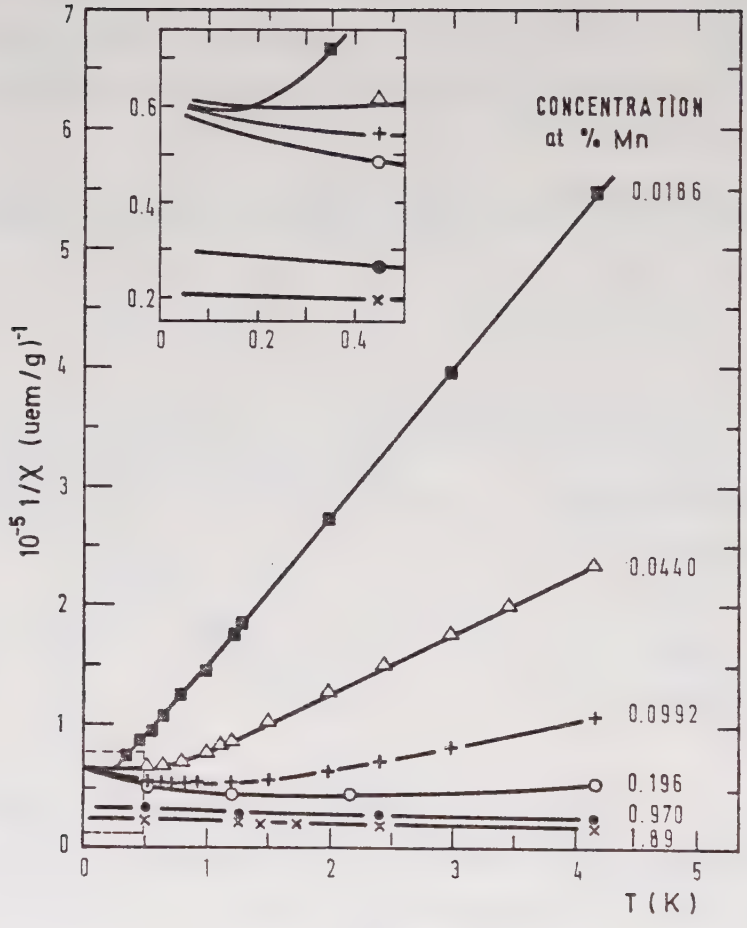


Figure 5 : Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité initiale pour le système Cu-Mn

Souletié Ref. 12

Les interactions sont caractérisées par J_o : On a typiquement :

$$\frac{J_o}{k_B} = 10^3 * c$$

La température de gel varie linéairement avec la concentration :

$$T_g = 800 * c \quad (K)$$

A basse température la chaleur spécifique magnétique varie linéairement avec la température [12] :

$$C_m = \gamma * T$$

avec

$$\gamma = 3 \text{ mJ} / _{\text{Mole x K}^2}$$

La susceptibilité, à T=0, est indépendante de c ; ex. dans l'Au Fe [12] :

$$\chi_o = 6{,}5 \ 10^{-4} \text{ Uem}/_{\text{Mole}}$$

On observe aussi, en dessous de Tg, des aimantations remanentes qui suivent les lois d'échelle [17].

Au niveau microscopique, les expériences de diffraction de neutrons ne montre aucun ordre magnétique à longue distance ; et la spectroscopie Mossbauer montre l'apparition d'un champ hyperfin à une température bien définie, qui n'est pas identique cependant à celle définie par la susceptibilité. Ces expériences confirment donc l'idée d'une phase magnétique gelée dans un champ local aléatoire.

Mais toutes ces caractérisations de cette nouvelle phase ne donnent que des renseignements flous sur la transition. Les études suivantes se sont efforcées de définir la nature de cette transition, dans la mesure où elle existe thermodynamiquement.

Nous allons donc détailler maintenant les propriétés magnétiques de ces composés à basse température.

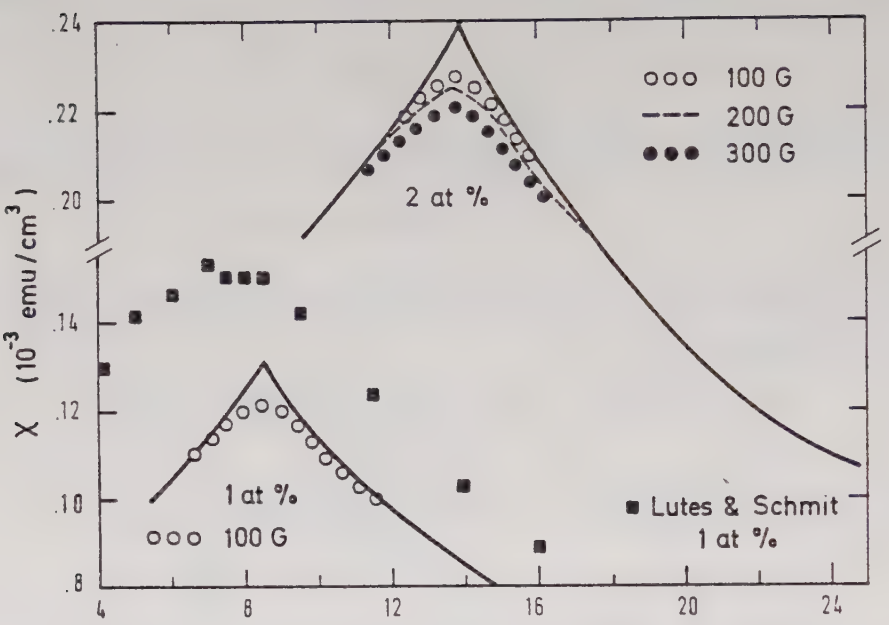


Figure 6 : Susceptibilités alternatives d'alliages Au-Fe en champ nul et en presence de divers champs continus .

On a représenté les mesures de Lutes et Schmit (Ref.3)

Canella et al Ref. 15

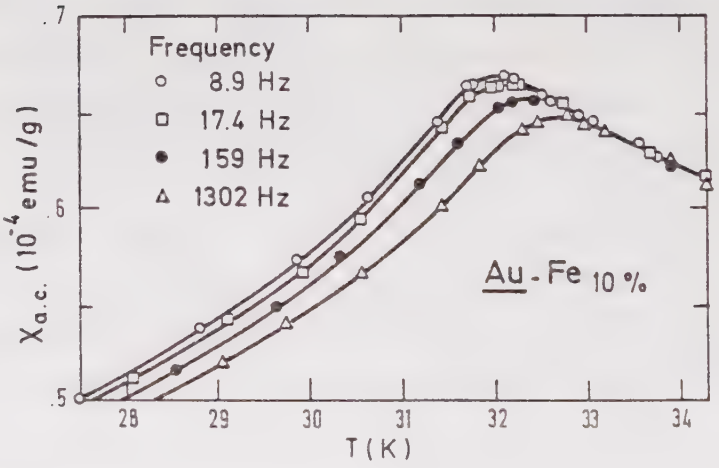


Figure 7 : Dépendance en fréquence de la susceptibilité alternative d'un alliage Au-Fe 10%

Holtzberg et al Ref. 35

A. VERRES DE SPINS METALLIQUES

1) Susceptibilité alternative

On constate un regain d'activité sur les verres de spins à partir de mesures de [15] susceptibilité alternative en champ faible.

Ces mesures laissent apparaitre un pic dans la courbe donnant la variation de la susceptibilité en fonction de la température. Ce pic définit précisément une température de gel Tg, qui suit les lois d'échelle.

Le champ alternatif utilisé doit avoir une amplitude faible, de l'ordre du Gauss.

Le champ continu présent doit être faible, l'expérience montre qu'un champ continu trop important transforme le pic de susceptibilité en une bosse d'autant plus arrondie et déplacée que le champ est important.

Un autre paramètre important est la fréquence du champ alternatif de mesure.

Certains systèmes, tel Ag Mn ne présente pas de dépendance de la température de gel Tg avec la fréquence [32].

D'autres, tels Au Fe montrent un déplacement de Tg vers les hautes températures quand la fréquence augmente [35]. On constate, en même temps, une diminution de la susceptibilité.

Ceci n'est que le premier aspect de l'Influence de la fréquence et du temps de mesure sur les propriétés des verres de spins.

2) Susceptibilité continue

Les mesures continues font apparaitre l'influence de l'histoire de l'échantillon sur son état magnétique. Des effets d'Irreversibilité, de trainage de l'aimantation apparaissent à basse température en dessous de Tg. Il faut donc préciser dans quelles conditions et de quelle façon on mesure la susceptibilité. Il faut aussi faire la différence entre des courbes d'équilibre (indépendantes apparemment du temps de mesure) et les courbes hors équilibre.

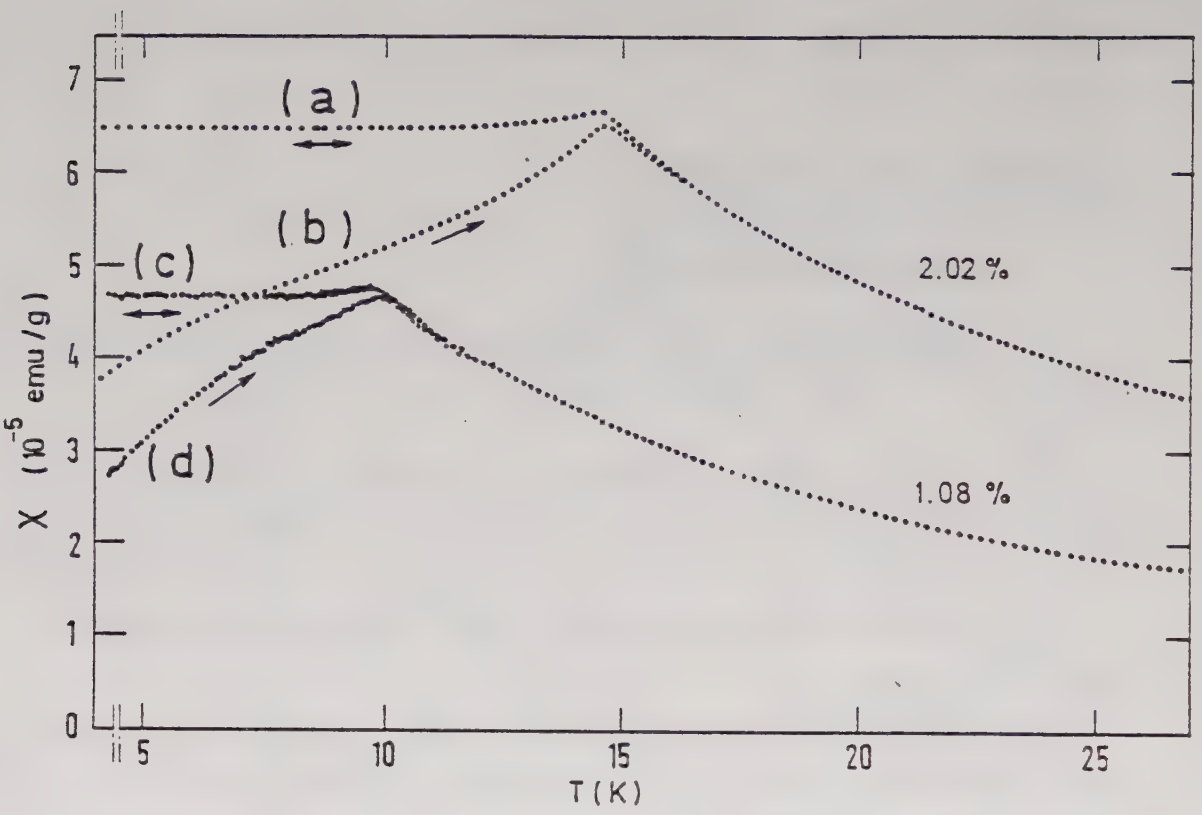


Figure 8 : Susceptibilité continues d'alliages Cu-Mn
courbes "Z.F.C." : (b) et (d)
courbes " F.C. " : (a) et (c)
Nagata et al Ref. 27

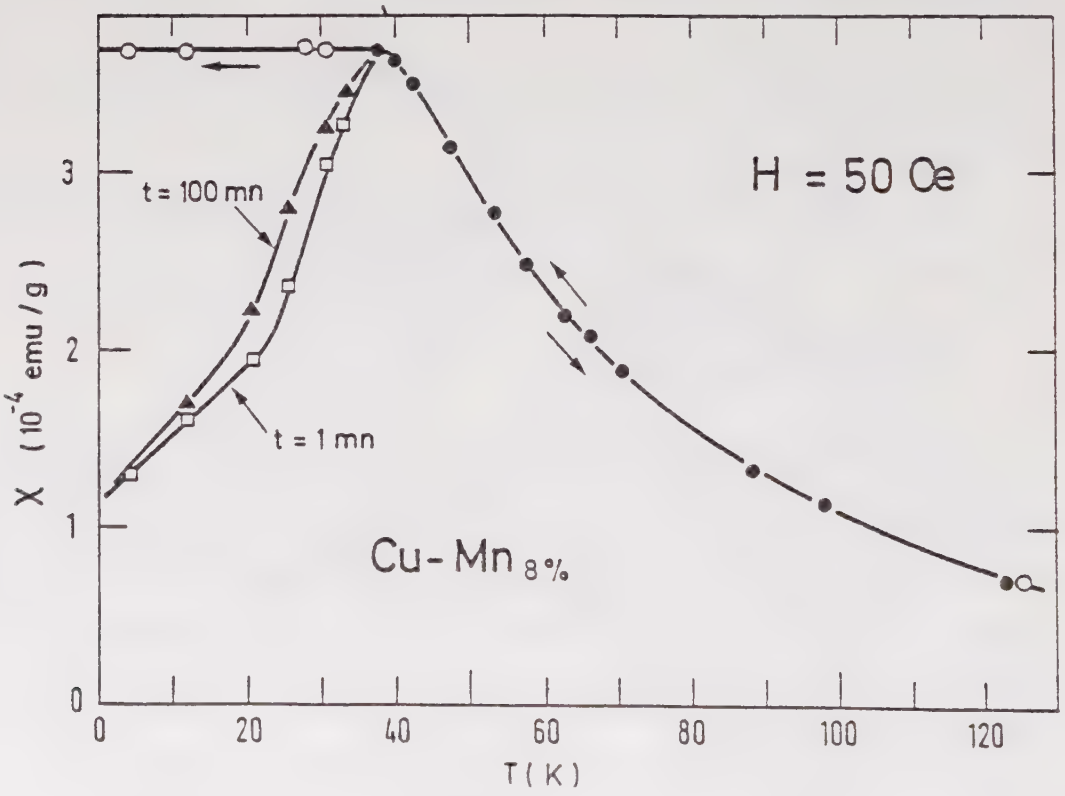


Figure 9 : Susceptibilités continues d'un alliage Cu-Mn 8% .
Noter l'influence du temps de mesure sue les deux courbes "Z.F.C."
Souletié : Cours sur les verres de spins .

a) Susceptiblité "FC"

Pour obtenir une courbe d'équilibre, il semble que l'on doive refroidir l'échantillon en présence du champ de mesure, à partir d'une température bien supérieure à Tg.

On obtient alors une certaine susceptibilité notée "F.C." (des termes anglais "field cooled").

Cette grandeur se sature, en dessous de Tg, à une valeur à peu près constante. Elle présente à Tg, une rupture de pente prononcée avec parfois un léger maximum mais bien moins accentué que le pic des mesure alternatives [17][21][29].

A des températures supérieures à Tg, cette grandeur à un comportement paramagnétique classique et suit une loi de Curie-Weiss dont la température caractéristique est proportionnelle à la concentration. Cette température est faible [31].

Dans les alliages plus concentrés, cette variation de χ au-dessus de Tg, renseigne sur l'importance croissante de l'ordre à courte portée qui s'installe dans ces alliages.

b) Susceptibilité "Z.F.C."

Pour retrouver dans les mesures continues un maximum semblable à celui des mesures alternatives, il faut refroidir l'échantillon en champ magnétique nul, ou du moins très inférieur au champ de mesure. Lorsque l'on applique celui-ci à une température inférieure à T_g, on constate simultanément une aimantation reversible et un trainage magnétique qui dépendent tous les deux de la température.

La susceptibilité que l'on en déduit, notée "Z.F.C." (Zero Field Cooled) dépend du temps caractéristique de mesure, du fait du trainage de l'aimantation. Cette susceptibilité, en dessous de T_g est toujours inférieure très nettement à la susceptibilité "F.C.". Elle présent à Tg un maximum très net et rejoint la courbe "F.C." au delà.

La différence entre les deux courbes pour les basses température laisse prévoir une aimantation rémanente qui s'annule aux environs de Tg. On constate donc une irréversibilité fondamentale des mesures magnétiques au dessous de Tg.

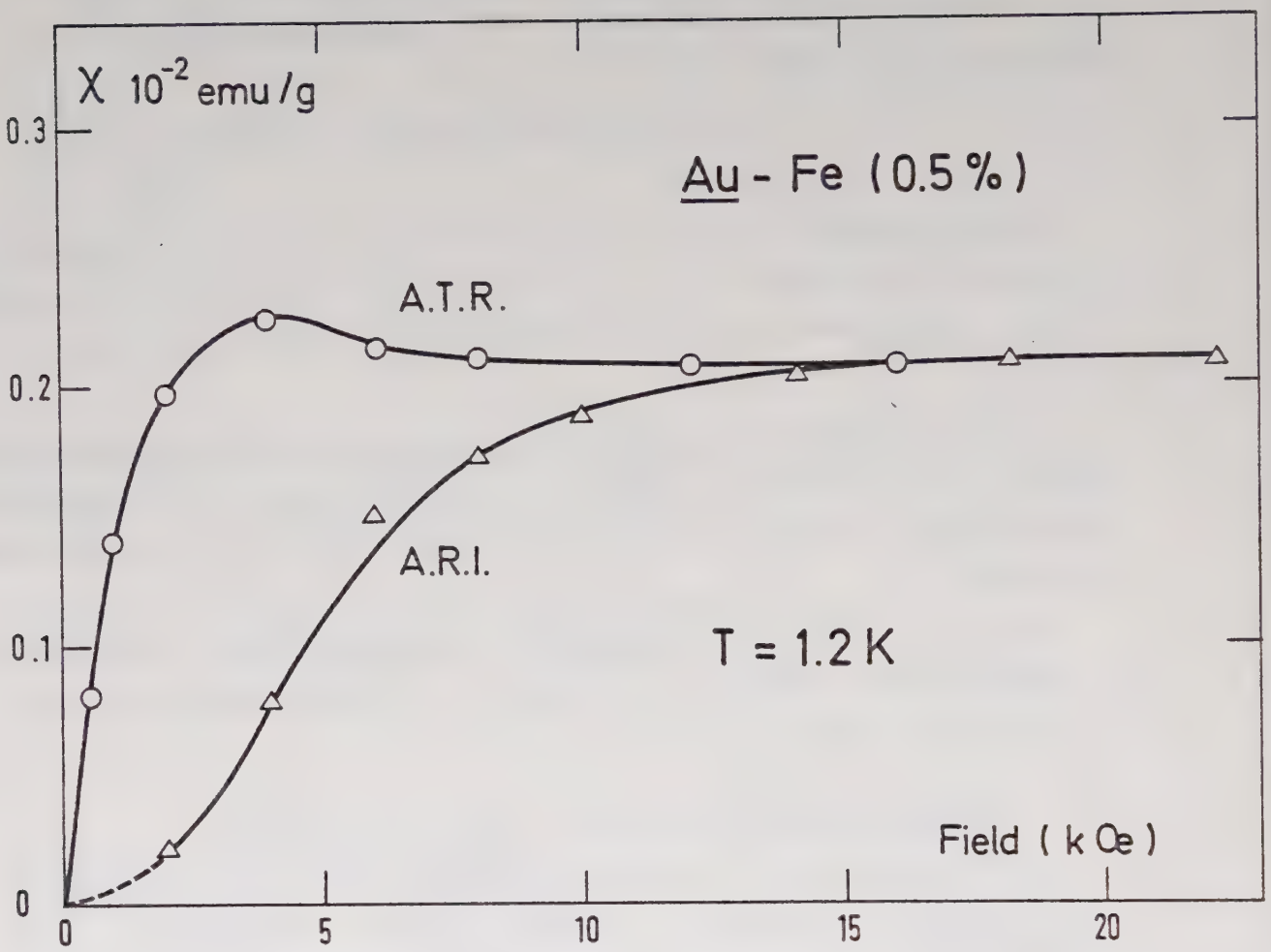


Figure 10 : Aimantations rémanentes .
Tholence (Thèse)

3) Aimantations rémanentes

On distingue trois cas de mesures : l'aimantation rémanente isotherme "A.R.I.", l'aimantation thermorémanente "A.T.R." et l'aimantation rémanente saturée "A.R.S.". Elles dépendent toutes les trois de la température.

a) Aimantation rémanente isotherme : "A.R.I."

Pour obtenir cette aimantation rémanente, on applique au cours d'un processus isotherme un champ continu à l'échantillon pendant un temps fixé. L'échantillon a été préalablement refroidi, sous champ nul, à la température de l'expérience. Après coupure du champ, on mesure la valeur de l'aimantation résiduelle.

Cette aimantation à température fixée dépend du champ de mesure. On constate une dépendance parabolique pour les champs faibles et une saturation pour les champs élevés à partir d'un champ seuil H_S.

Dépendance en température : Cette aimantation s'annule à la température de gel.

Le champ seuil de saturation H_s diminue exponentiellement avec la température. Son ordre de grandeur est le kilo Gauss [28].

b) Aimantation thermorémanente "A.T.R."

On obtient cette aimantation rémanente après avoir refroidi l'échantillon depuis une température supérieure à Tg jusqu'à la température de mesure, en présence d'un champ fixé.

La courbe que l'on observe en fonction du champ appliqué diffère sensiblement de la courbe d'"A.R.I." pour les champs faibles. On constate un démarrage linéaire de la courbe ; elle passe ensuite par un maximum arrondi pour une valeur du champ qui dépend du composé et de la température [17].

Pour les valeurs de champ supérieures au champ de saturation, cette aimantation rémanente rejoint les valeurs d'"A.R.I." faites à la même température.

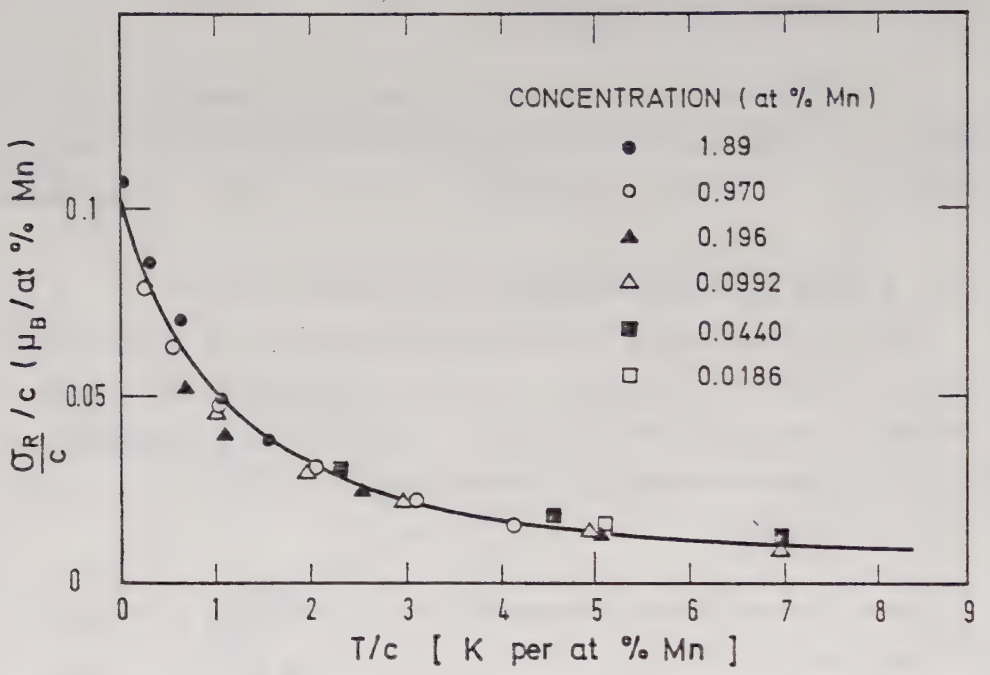


Figure 11 : Aimantations rémanentes saturées ("A.R.S.") en coordonnées réduites .
Souletié et al Ref . 11 .

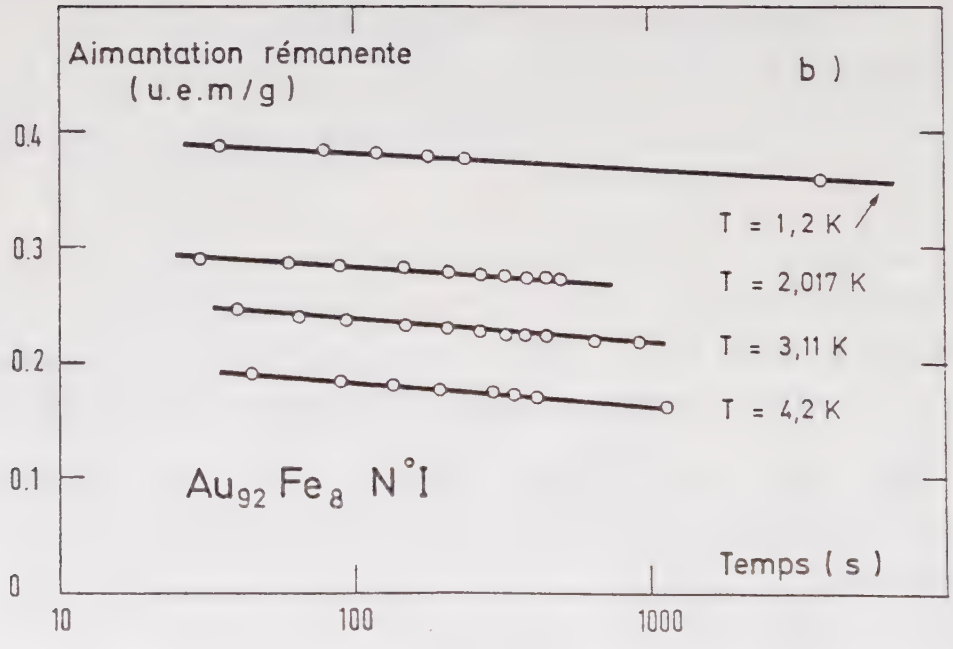


Figure 12 : Relaxations de l'aimantation rémanente en coordonnées semi-logaritmiques
Holtzberg et al Ref. 23 .

c) Aimantation rémanente saturée A.R.S.

Pour des champs assez élevés, l'aimantation rémanente se sature donc à une valeur indépendante du champ et de la méthode de mesure. Elle est faible et ne représente que quelque centièmes de l'aimantation saturée totale de l'échantillon.

Cette aimantation rémanente saturée "A.R.S." dépend de la composition de l'alliage par des lois d'échelle. Elle dépend de la température et sa variation semble bien représentée par une loi exponentielle [23] :

$$\frac{M_{ARS}}{c} = M_o \exp\left(-\alpha \frac{T}{c}\right)$$

Cette formule n'est plus valable près de la température de gel Tg, température à partir de laquelle toutes les rémanentes disparaissent.

4) Trainage et relaxation

Toutes les mesures mettant en jeu des variations de champ à des températures inférieures à Tg (ex : les mesures de rémanences ci-dessus) dépendent fortement des temps de mesure. Ce nouveau paramètre multiplie le nombre d'expériences possibles.

Diverses études ont été faites ; principalement sur l'aimantation rémanente saturée pour éliminer la dépendance en champ des résultats.

L'évolution au cours du temps de cette aimantation se fait avec des temps très longs de l'ordre du jour ou beaucoup plus. Ces temps caractéristiques sont d'autant plus courts que l'on se place près de Tg.

Diverses lois ont été proposés pour rendre compte de cette variation. Cependant aucune ne semble valable sur l'ensemble du domaine de température inférieur à Tg et sur une gamme étendue de temps.

Sur des temps assez courts, (1-1000s) la relaxation montre une décroissance logarithmique et la pente de cette variation est proportionnelle à la température [23]

$$M_r(T) = A - B * T \log(t)$$

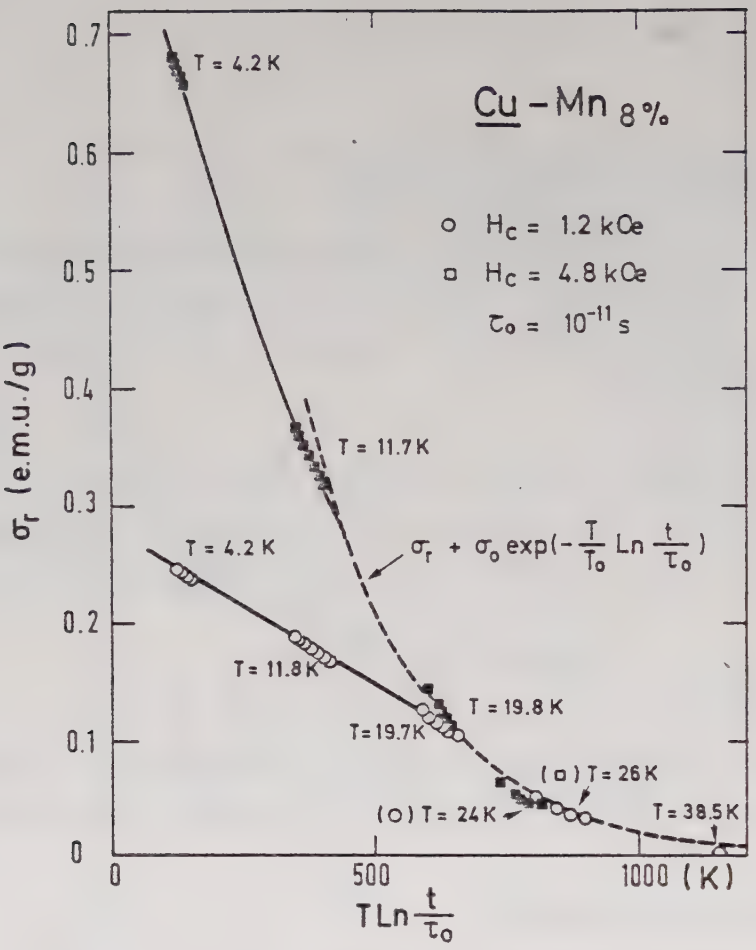


Figure 13 : Aimantations thermorémanentes de Cu-Mn 8% pour différents champs en fonction de T Log t . Noter la variation linéaire dans le régime non-saturé et pour les faibles valeurs de T Log t

Souletié et Rammal : cours sur les verres de spins .

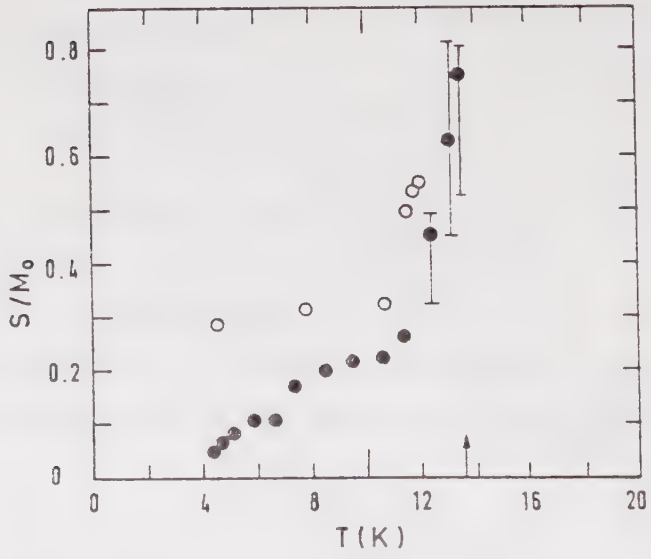


Figure 14 : Variation avec la température de $V = S/M_o$ pour des aimantations thermorémanentes (points) et des aimantations remanentes isothermes (ronds) C. Guy Ref. 22 .

Cette première loi n'est valable que pour des temps intermédiaires et n'a pas un comportement asymptotique réaliste.

En fait les pentes des variations sont faibles et on peut considérer que cette loi n'est que le développement d'une loi de relaxation en puissance du type :

$$M_r(t) = M_r(0)\ t^{-\alpha * T}$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$M_r(t) = M_o \exp\left(- \frac{T}{T_o} \operatorname{Log} \frac{t}{t_o} \right)$$

qui montre que l'aimantation rémanente est une fonction de T log t. M_o donne une extrapolation à 0 K de l'aimantation rémanente saturée [13].

Des expériences de relaxation semblables ont été faites en champ faibles soit sur l'"A.R.I." soit sur l'"A.T.R." [20]-[22]. On observe aussi des variations logarithmiques avec le temps :

$$M_r(t) = M_o - S * \operatorname{Log} t$$

Les variations de S/M_o avec la température sont linéaires. M_r est une fonction de T ln t.

Ces phénomènes de relaxation et de rémanences ressemblent fortement à ceux observés dans les grains fins [13]. Mais l'application de la théorie de Neel, concernant ces matériaux, bute dans le cas des verres de spins sur la définition d'amas magnétiques et de leurs anisotropie.

b) Trainage des aimantations

On constate aussi des phénomènes dépendant du temps lorsque l'on soumet l'échantillon à des augmentations brusques de champ magnétique. Lorsque l'échantillon a été refroidi en champ nul, on obtient en appliquant un champ, une aimantation qui varie avec le temps. Pour des températures assez faibles devant Tg, cette variation suit une loi [24][25] logarithmique avec le temps. Pour des températures plus élevées le comportement s'écarte de cette loi logarithmique.

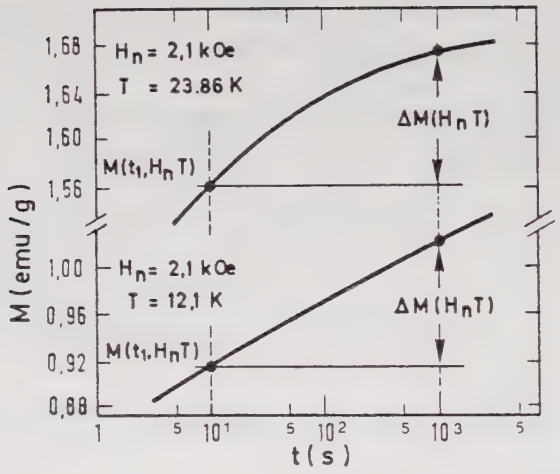


Figure 15 : Trainage de l'aimantation à deux températures inférieures à T_g d'un alliage Cu-Mn 10% . Coordonnées semi-logarithmiques .
G. Felten et al Ref.24

5) Chaleur spécifique magnétique

Comme nous l'avons dit dans la présentation des verres de spins et de leurs lois d'échelle, la chaleur spécifique magnétique varie linéairement avec la température si celle-ci est assez basse. A plus hautre température, elle présente un maximum très arrondi. Des études récentes et des simulations sur ordinateurs semblent montrer toutefois que à très basses température la loi de variation en fonction de la température serait plutôt une loi en T^{α} avec α de l'ordre de 1,6 [30][34].

REFERENCES VERRES DE SPINS METALLIQUES :

(1) J. Zimmerman et al, J. of P.C. Sol. 17 (1960) 52

(2) J.S. Kouvel et al, J. of P.C. Sol. 21 (1961) 57

(3) O.S. Lutes et al, Phys. Rev. B 134 (1964) A676

(4) R. Tournier et al, Phys. Rev. Lett. 11 (1964) 280

(5) A. Blandin et al, J. Phys. Rad 20 (1959) 160

(6) M.A. Ruderman et al, Phys. Rev. 96 (1954) 99

(7) W. Marschall et al, Phys. Rev. 118 (1960) 1519

(8) M.W. Klein et al, Phys. Rev. 132 (1963) 2412

(9) A. Blandin Thèse Paris (1961)

(10) B. Dreyfus et al, J. of Ap. Phys. 39 (1968) 846

(11) J. Souletie et al, J. of Low Temp. Phys. 1 (1969) 95

(12) J. Souletie Thèse Grenoble (1968)

(13) J.L. Tholence Thèse Grenoble (1973)

(14) R. Tissier et al, Solid Stat. Com. 11 (1972) 895

(15) V. Cannella et al, Phys. Rev. B 6 (1972) 4220

(16) L.E. Wenger et al, Phys. Rev. B 13 (1976) 4053

(17) J.L. Tholence et al, J. de Phys. 35 (1974) C4-229

(18) A. Blandin J. de Phys. 39 (1978) C6-1499

(19) B. De Mayo J. of P.C. Sol. 35 (1974) 1525

(20) C. Guy J. of Phys. F 5 (1975) L242

(21) C. Guy J. of Phys. F 7 (1977) 1505

(22) C. Guy J. of Phys. F 8 (1978) 1309

(23) F. Holtzberg et al, Amorphous Magnetism II (1977 New York)

(24) G. Felten et al, J. of M.M.M. 9 (1978) 28

(25) Ch. Schwinck et al, J. of M.M.M. 9 (1978) 31

(26) K. Emmerich et al, J. of M.M.M. 15-18 (1980) 173

(27) S. Nagata et al, Phys. Rev. B 19 (1979) 1633

(28) H. Bouchiat Thèse Orsay (1980)

(29) W. Kinzel et al, Phys. Rev. B 19 (1979) 4595

(30) L.R. Walker et al, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 514

(31) A.F.J. Morgownik et al, Phys. Rev. B 24 (1981) 5277

(32) E.D. Dalhberg et al, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 401

(33) H.V. Lohneysen et al, J. of M.M.M. 15-18 (1980) 171

(34) R. Caudron et al, J. of Phys. F 11 (1981) 451

(35) F. Holtzberg et al, J. of Ap. Phys. 50 (1979) 1717

(36) A. Berton et al, J. of M.M.M. 15-18 (1980) 203

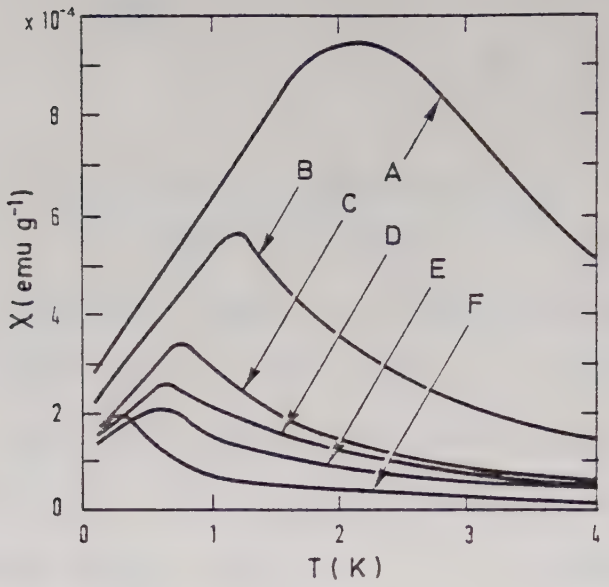


Figure 16 : Variation avec la température de la suscaptibilité de Composé $(Ti_{1-x}\ V_x)_2\ O_3$ dans la phase verre de spin .

Les concentrations sont A:6.1% B:3.5% C:2.3%
D:2.0% E:1.5% F:0.7%

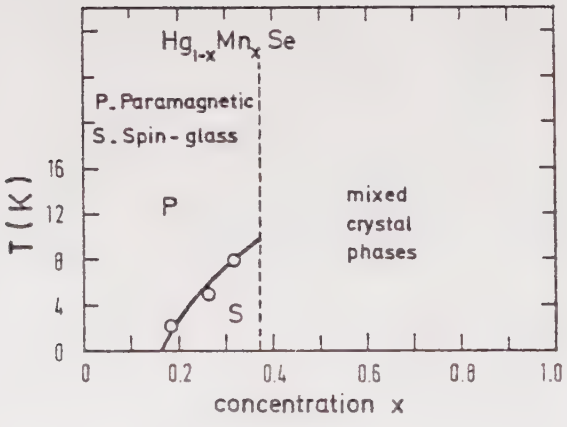


Figure 17 : Diagramme de phase des composés $Hg_{1-x}Mn_x\ Se$

G.D. Khattah Ref. 11

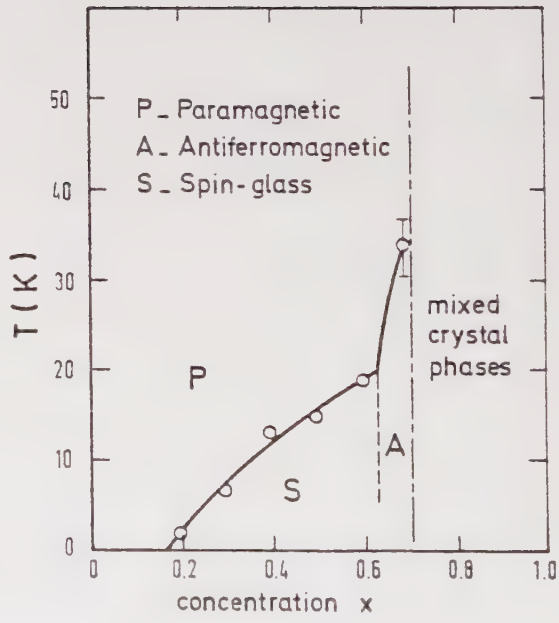


Figure 18 : Digramme de phase Des composés $Cd_{1-x}\ Mn_x\ Te$

R.R.Galaszka Ref. 14 .

B. VERRES DE SPINS ISOLANTS

De nombreuses recherches ont été faites pour retrouver un comportement verre de spins pour des composés isolants dilués ou purs.

L'intérêt est de préciser les éléments déterminant l'apparition d'une phase magnétique gelée. Si l'interaction magnétique à longue portée ne semble pas nécessaire, le caractère oscillant de l'interaction R.K.K.Y. et le désordre de position des alliages dilués parait important. Les recherches se sont donc orientées vers des composés dilués présentant un même type de désordre de position des atomes magnétiques. Pour obtenir la frustration des liaisons magnétiques, deux types de phénomènes peuvent être pris en compte :

1) Une compétition entre des interactions premier voisin et second voisin de signe contraire.

2) Une frustration due à la géométrie du réseau en présence d'interactions premiers voisins antiferromagnétiques : l'exemple le plus simple est le réseau plan triangulaire ou le réseau cubique faces centrées.

On peut citer les premières études sur le Ti_2O_3, dopée au vanadium. Le composé ternaire [1] $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$ devient effectivement verre de spins pour des valeurs de x comprises entre 0,005 et 0,4. Malheureusement l'adjonction de vanadium stabilise une conduction de type métallique et on retrouve une interaction par les electrons de conduction.

Pour introduire un désordre topologique, on s'est aussi adressé à des composés amorphes : ce sont de vrais verres. Un exemple démonstratif est donné par les aluminosilicate de Cobalt ou de Manganèse [21][22]. Ces composés présentent des interactions antiferromagnétiques très prononcées.

Les études sur des composés cristallisés dilués présentant un réseau frustré par des interactions antiferromagnétiques ont mis en évidence des verres de spins dans des chalcogénures de Manganèse [11][14] :

$Cd_{1-x}Mn_xTe$ $\qquad$ $Hg_{1-x}Mn_xTe$ $\qquad$ $Hg_{1-x}Mn_xSe$

Tous ces composés présentent une plage de concentration plus ou moins étendue entre 0.2 et 0.6 où le comportement magnétique est du type verre de spins.

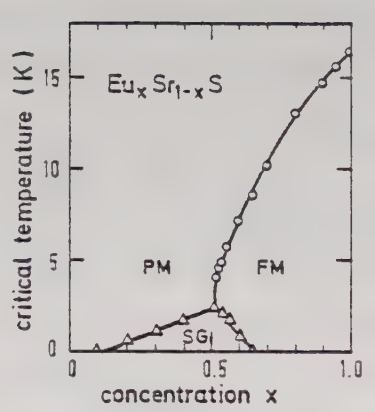


Figure 19 : Diagramme de phase de $Eu_x\ Sr_{1-x}\ S$.
Maletta et al Ref.5 .

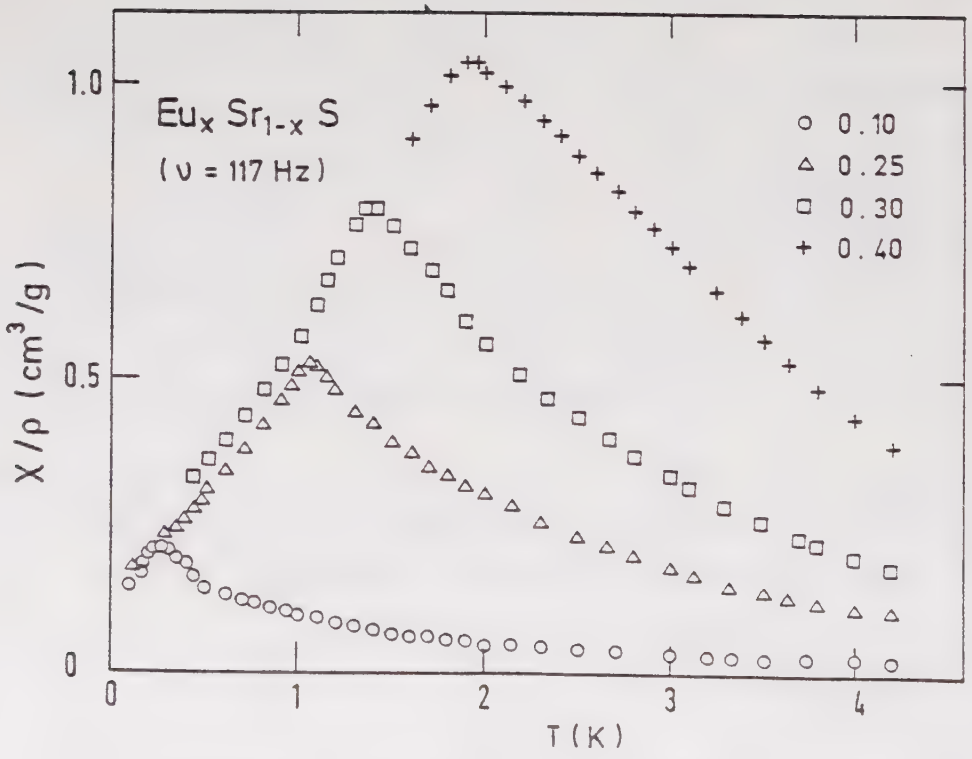


Figure 20: Susceptibilité alternative de composé $Eu_x\ Sr_{1-x}\ S$.
Malette et al Ref . 4 .

Des problèmes de dilutions (apparition de mélange de deux phases cristallographiques) empêchent cependant d'étudier l'évolution du comportement magnétique pour les composés riches en Manganèse.

L'exemple le plus démonstratif reste cependant le sulfure d'Europium dopé au Strontium [4][5][6] :

$$Eu_x \; Sr_{1-x} \; S$$

Ce composé, pour des concentrations de 13% à 50% a des propriétés verres de spins. Elles sont interprétées par la compétition des interactions entre ions premières voisins ferromagnétiques et seconds voisins antiferromagnétiques.

Les interactions magnétiques dans ces composés isolants sont donc très différentes de l'interaction R.K.K.Y. ; Elles sont dues à des termes de super-échange et donc à très courte portée. Elles ne varient pas comme le cube de la distance entre deux ions en interaction ; les lois d'échelle des composés métalliques n'ont donc aucune raison d'être suivies. Mis à part cette différence, les résultats des expériences montrent une similitude très marquée avec les composés métalliques.

1) Susceptibilité magnétique

Les mesures sont en tous points semblables à celles effectuées sur les composés métalliques.

a) Mesures en champ alternatif

Les mesures alternatives donnent, comme dans le cas des composés métalliques, un pic de susceptibilité qui définit une température de gel Tg. Cette température ne suit aucune loi d'échelle avec la concentration ; elle s'annulle à la concentration de percolation des liaisons responsables de la frustration.

Pour des températures supérieures à Tg, la susceptibilité ne suit pas toujours une loi de Curie-Weiss simple. Les valeurs élevées de concentration d'atomes magnétiques favorisent souvent la formation d'amas magnétiques plus importants que dans le cas des composés métalliques. On observe alors des comportements superparamagnétiques qui rappellent, là aussi les phénomènes des grains fins [21][22].

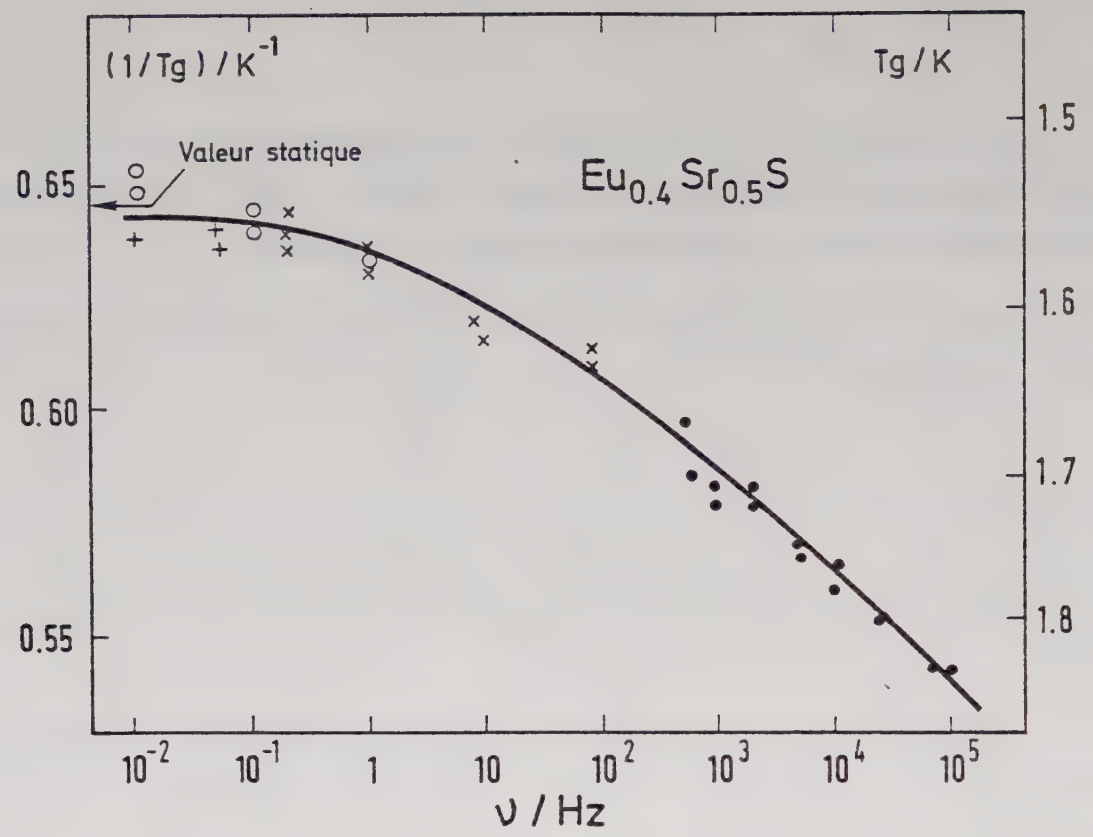


Figure 21 : Variation avec la fréquence de la température T_g du maximum de la susceptibilité alternative

Rachenbach (Thèse)

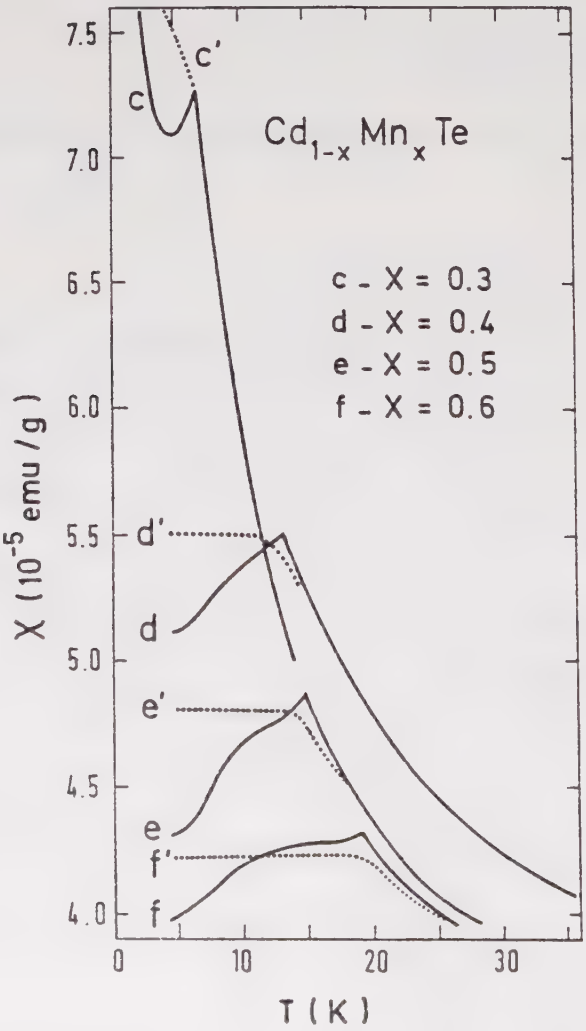


Figure 22 :

Susceptibilités continues
"F.C." (points)
"Z.F.C." (traits)
de composés du système $Cd_{1-x}Mn_x$ Te

R.R. Galazka Ref.14 .

Variation de Tg avec la fréquence :

La température de gel, observée en champ alternatif, dépend de la fréquence de mesure. Un des avantages de ces composés isolants est de pouvoir faire varier sur une très grande plage cette fréquence sans se heurter à des problèmes d'absorption ou de déphasages comme sur les composés métalliques.

On observe, ici aussi, une augmentation de Tg quand la fréquence augmente. Pour les fréquences assez élevées, cette variation est proportionnelle au logarithme de la fréquence ; ce fait rappelle encore le comportement des grains fins mais l'application de ce modèle qui considère des temps de relaxations de grains de la forme :

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

conduit à des valeurs non physiques de τ_o et de E_a [8][17].

De plus la saturation à une valeur finie de Tg pour les fréquences faibles ne correspond pas à ce modèle.

b) Mesures continues

Nous sommes conduit, une fois encore, à faire la différence entre les courbes "F.C." où l'échantillon est refroidi sous champ et les courbes "Z.F.C." où on refroidit l'échantillon en l'absence de champ magnétique.

Ces dernières présentent un maximum à Tg, qui rappelle le "cusp" des mesures alternatives [11][14].

Les courbes "F.C.", au contraire, présentent aux températures inférieures à Tg un plateau la susceptibilité reste constante.

La différence entre les deux types de courbes est liée, ici aussi, à des phénomènes de trainage et d'hysteresis au-dessous de Tg.

On observe alors des aimantations rémanentes qui dépendent de la température, du champ et du temps.

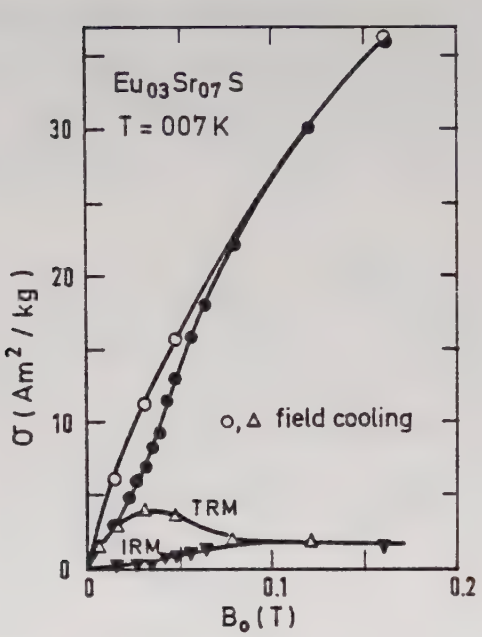


Figure 23 : Dépendance en champ de l'aimantation et de l'aimantation rémanente du composé $Eu_{0.3}Sr_{0.7}$ S à T = 0.07 K

H. Malette et al Ref.4 .

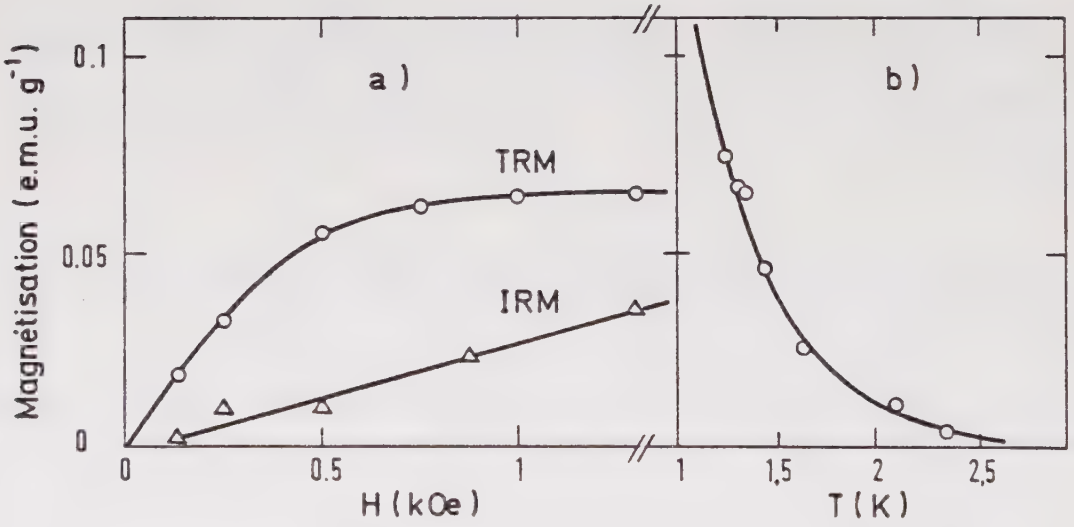


Figure 24 : a) dépendance en champ des aimantation rémanentes d'aluminosilicate de Mn à T= 1,35 K

b) évolution avec la température de l'aimantation rémanente saturée sur laquelle a été ajustée une exponentielle .

J. Ferré et al Ref. 8.

2) Aimantations rémanentes

On est donc conduit à préciser le comportement des aimantations rémanentes en fonction de la température et du champ. Les expériences sont calquées sur celles des verres de spins métalliques :

*Aimantations thermorémanentes "A.T.R." :

Ces aimantations sont obtenues après application d'un champ à haute température, que l'on coupe à une température inférieure à Tg.

Comme dans le cas des composés métalliques elle croit linéairement pour les faibles valeurs du champ, passe par un maximum arrondi et se sature à partir d'un champ seuil de l'ordre du Kilo Gauss.

Le maximum de cette courbe d'"A.T.R." a été interprété comme la résultante de deux phénomènes [17] :

*Une augmentation de l'aimantation rémanente initiale avec le champ

*Une accélération de la relaxation de cette aimantation avec le champ, entre l'instant de coupure du champ et l'instant de la lecture. cette accélération de la relaxation est prouvée par des expériences en fonction du champ.

Aimantation rémanente isotherme "A.R.I." :

Ces composés présentent aussi une aimantation rémanente isotherme "A.R.I." ; elle augmente beaucoup moins vite que la précédente avec le champ mais se sature à la même valeur pour les champ forts ; on obtient une aimantation rémanente saturée :

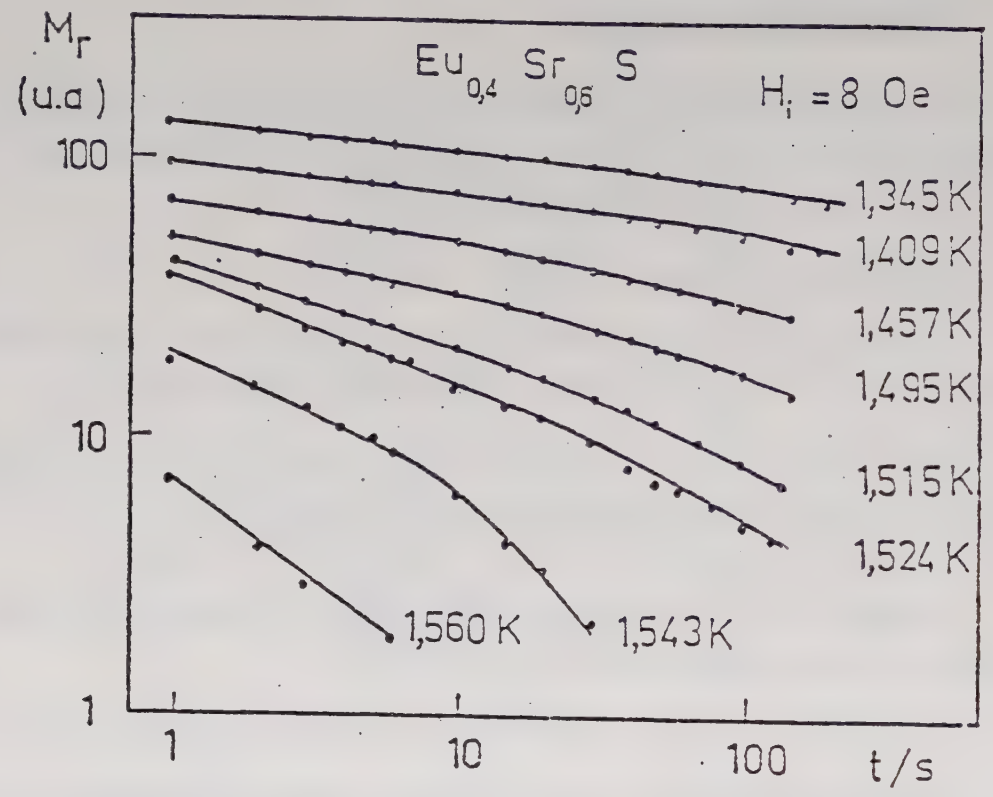
Aimantation rémanente saturée "A.R.S." :

Cette aimantation rémanente saturée est indépendante du champ de mesure et du mode d'acquisition. Elle varie avec la température en décroissant exponentiellement [8] :

$$M_{ARS}(t) = M_o \exp\left(-\frac{T}{T_o}\right)$$

On retrouve donc toutes les caractéristiques des verres de spins métalliques.

Fig 25 – Décroissance temporelle de l'ATR pour $Eu_{0,4}Sr_{0,6}S$, pour un champ initial de 8 Oe et à diverses températures – échelle logarithmique.



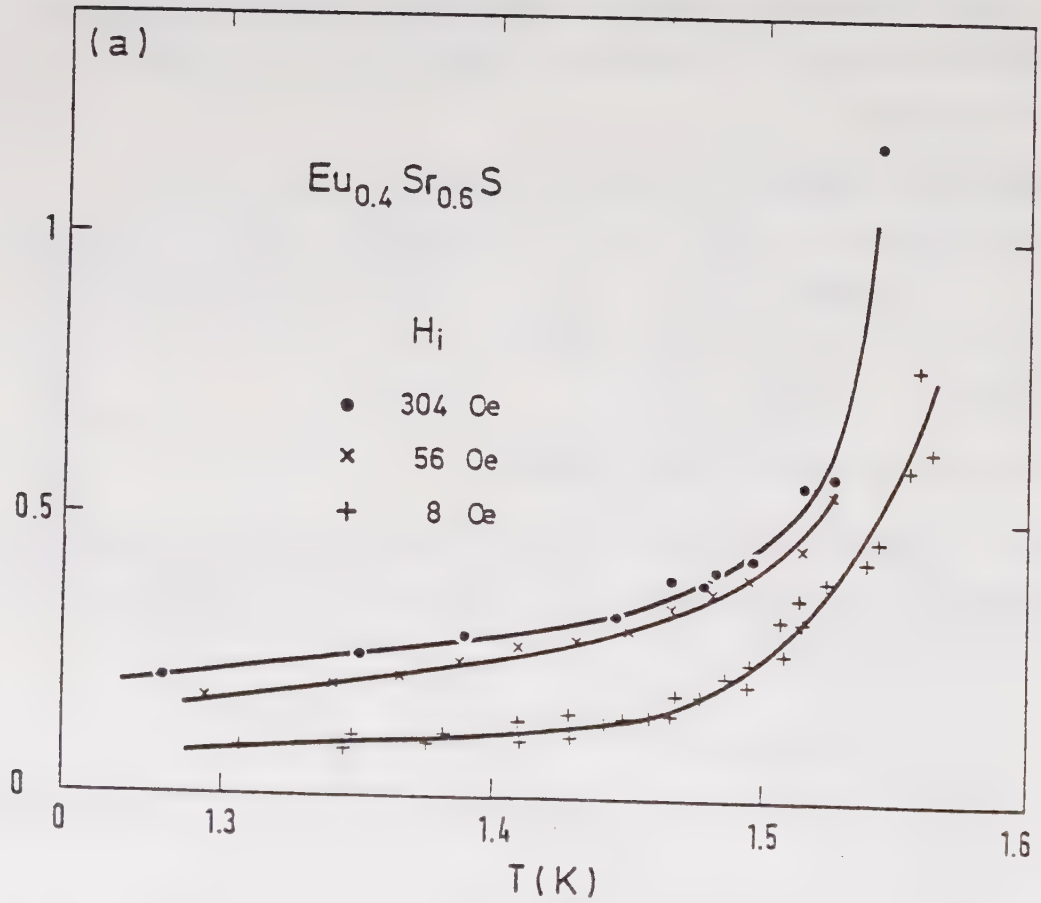


Figure 26 : Dépendance thermique de l'exposant a(T) lorsque l'on assimile la fonction de rela-ation à une loi de puissance .

J.Rachenbach (Thèse)

3) Relaxation de l'A.T.R." :

Des études très précises ont été effectuées sur le $Eu_{.4}Sr_{.6}S$. Elles étudient [17] la relaxation de l'A.T.R. acquise en champ faible ($4G < H < 304\ G$).

Ces études montrent que la relaxation suit uneloi de puissance avec le temps, de la forme :

$$M_r(t) = M_o \left(\frac{t}{t_o}\right)^{-a(T)}$$

l'exposant a(T) varie linéairement avec la température et dépend fortement du champ d'acquisition de l'A.T.R.".

Cette variation avec la température est interprété par un modèle de relaxations thermiquement activées [24]. Ceci rapproche ce modèle de la théorie des grains fins de Neel ; Mais ici on a une distribution d'énergies d'activation ; Ces énergies d'activation sont indépendantes des désaimantations partielles et on considère une densité d'état constante entre deux bornes. On obtient ainsi, sur les temps utilisés, une loi de puissance comme résultante de la somme de ces relaxations exponentielles.

Cependant ce modèle n'explique pas la dépendance en champ de a(T) et la divergence de a(T) près de Tg semble prouver que la relaxation devient plus rapide qu'une loi de puissance.

REFERENCES VERRES DE SPINS ISOLANTS :

(1) J. Dumas et al, Phys. Rev. B20 (1979) 3913

(2) J. Dumas et al, J. of Phys. C12 (1979) 2381

(3) M.E. Sjorstrand et al, Phys. Rev. B 7 (1973) 3558

(4) H. Maletta et al, J. of M.M.M. 9 (1978) 41

(5) H. Maletta et al, Phys. Rev. B20 (1979) L245
H. Maletta et al, Z. Physik B 37 (1980) 55

(6) H. Maletta et al, J. of M.M.M. 24 (1981) 79

(7) W.Y. Ching et al, Phys. Rev. B 21 (1980) 3708

(8) J. Ferré et al, J. of Phys. C 13 (1980) 3697

(9) H.R. Rechenberg et al, J. of Ap. Phys. 49 (1978) 1638

(10) L.K. Elbaum et al, Phys. Rev. Let. 42 (1979) 1762

(11) G.D. Khattah et al, Phys. Rev. B 23 (1981) 3553

(12) S. Nagata et al, Phys. Rev. B 22 (1980) 3331

(13) J. Rachenbach et al, J. of M.M.M. 15-18 (1980) 199

(14) R.R. Galaska et al, Phys. Rev. B 22 (1980) 3334

(15) D. Meschede et al, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 102

(16) L.E. Wenger et al, Amorphous Magnetism II, 1977 New York

(17) J. Rachenbach Thèse Orsay (1981)

(18) J. Villain et al, Z. Physik B 33 (1979) 31

(19) C. Dupas et al, J. de Phys. 42 (1981) 1345

(20) R.A. Verhelst et al, Phys. Rev. B 11 (1975) 4427

(21) T.A. Meert et al, J. of M.M.M. 23 (1981) 165

(22) N. Bontemps et al, J. of Ap. Phys. 52 (1981) 1760

(23) J. Ferré et al, J. of Ap. Phys. 52 (1981) 1697

DES AVEUGLES QUI ONT VU UN ELEPHANT

Il y avait une société formée de quelques aveugles, qui se livraient à toutes sortes de recherches. Un jour, ils eurent l'idée de s'intéresser à l'éléphant. Ils allèrent tous trouver le chef de la police et demandèrent à toucher un éléphant de ses services. Ensuite, ils rentrèrent chez eux pour une première période de réflexion, puis se réunirent afin de confronter leurs observations. Mais cela tourna à la dispute, et les réunions qui suivirent furent autant d'affrontements; on dit que même de nos jours, les aveugles sont divisés en sectes. Les uns croient que l'éléphant n'est autre qu'un grand serpent (l'un des aveugles avait tenu la trompe); mais il existe des tenants de l'éléphant-édifice (d'autres avaient touché les pattes et les côtés de l'animal) et bien sûr des partisans de l'éléphant-balai...

Ces aveugles nous font rire parce qu'il nous est facile de voir, en gros, comment est fait un éléphant. Mais peut-être, ailleurs dans l'Univers, quelqu'un rit de nous et de nos disputes d'aveugles.

(tradition bouddhique; pcc J.B. Berthelin)

CHAPITRE 2

PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS

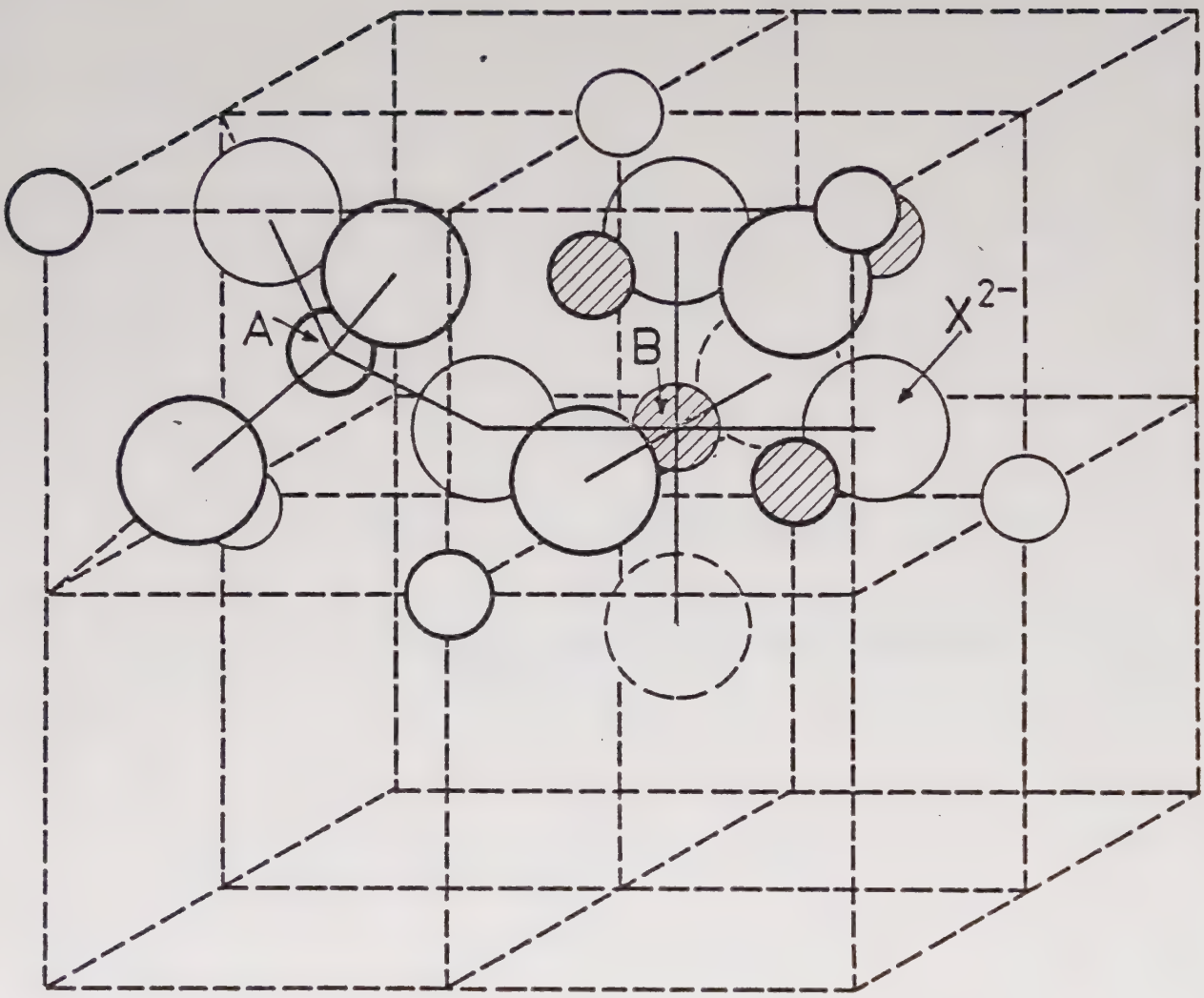


Figure 27 : Représentation de la structure spinelle .

Le réseau C.F.C. de base est formé par des cations occupant le site A tétraédrique(petits ronds) . les gros ronds représente les anions X^{2-} , les ronds grisés les sites B .

L'intérêt des chercheurs pour les spinelles s'est développé depuis la théorie de Neel sur le ferrimagnétisme. On ne rappellera pas ici le succès de cette théorie pour interpréter les propriétés des ferrites, matériaux courants en électronique depuis.

L'étude qui nous concerne poursuit cependant cette recherche de corps isolants présentant des propriétés magnétiques nouvelles et intéressantes.

On rappellera d'abord la structure, cristallographique des spinelles. Pour l'étude magnétique, on s'est limité au cas des spinelles de chrome présentant en site A en cation diamagnétique. Les structures magnétiques observées sont alors assez siples et donnent des renseignements sur les interactions entre les ions Cr^{3+}. On montre alors la compétition entre deux types d'interactions et les deux structures qui peuvent en découler.

On donnera ensuite quelques précisions sur la préparation des échantillons et sur leurs caractérisation.

A. LES SPINELLES DE CHROME

I) Structure cristallographique des spinelles

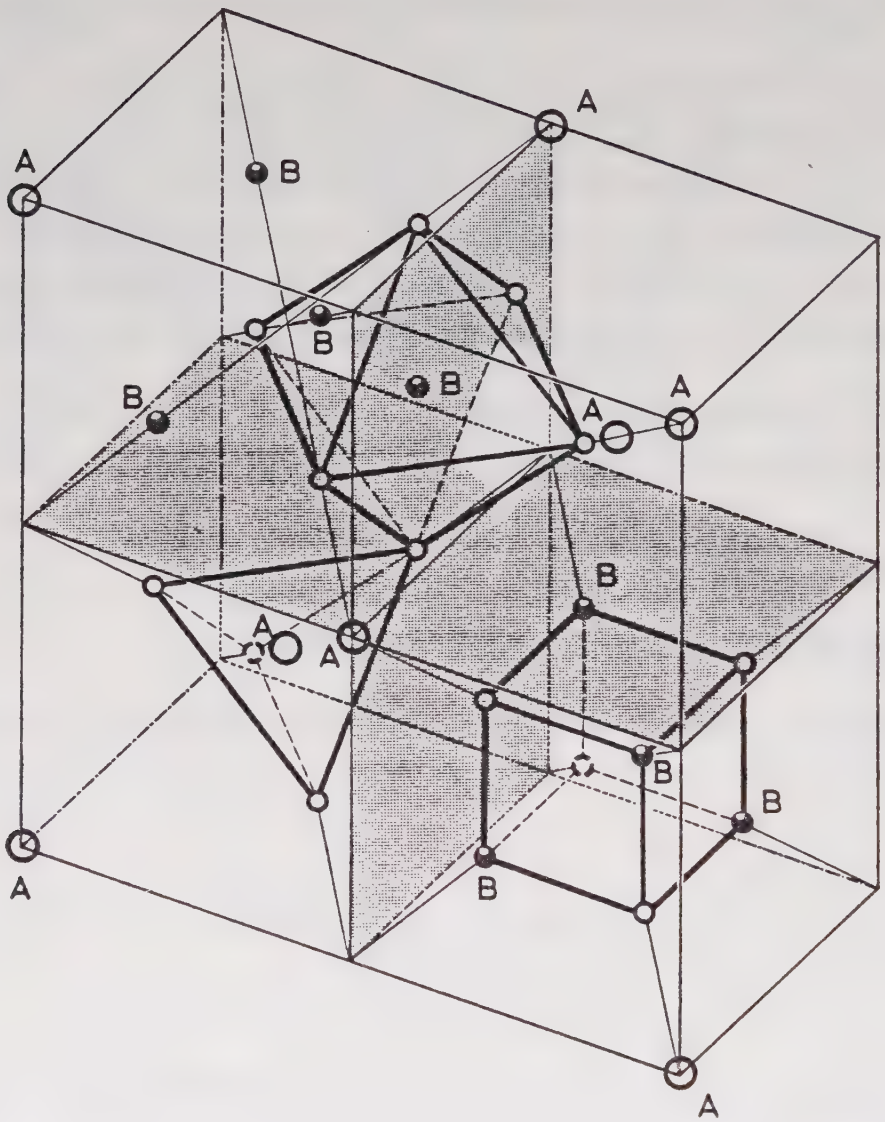
Les spinelles sont des composés sont la formule chimique correspondant à la forme générale :

M étant un métal divalent ex. Ag, Cd, Co, Cu, Fe
N étant un métal trivalent ex. Al, Cr, Fe, Mn
X représente soit l'oxygène, soit le soufre, soit le sélénium.

La structure cristalline de ces composés est celle du corps qui donnent son nom à la série : le spinelle $Mg\ Al_2\ O_4$.

Cette structure, déterminée par Bragg vers 1915, peut être vue comme un arrangement compact cubique faces centrées d'anions X^{2-} agrémenté d'ions métalliques M^{2+} et N^{3+} se plaçant dans les interstices de deux types, appelés couramment site A et site B, entourés respectivement de 4 et de 6 anions X^{2-}. Ils sont donc nommés aussi sites tétraédriques et sites octaédriques.

Figure 28 : Perspective de la structure spinelle . On a représenté un site B octaédrique , un site A tétraédrique et la structure cubique formée par les sites B et les anions .



La maille de la structure contient en tout huit groupements du type $M N_2X_4$. Ceci permet de calculer la densité des composés et permet de vérifier la stochiométrie des spinelles ; on constate parfois des écarts liés à des problèmes de valence des ions métalliques ce qui rejaillit sur les propriétés électriques et magnétiques.

On peut décomposer cette cellule élémentaire en huit petits cubes d'arête moitié (a/2) par rapport à la maille principale. On constate deux types d'arrangement des ions dans ces cubes : le premier est composé d'un ensemble de quatre anions X^{2-} définissant un site tétraédrique occupé par un ion métallique ; La figure est régulière, les anions X^{2-} se plaçant au quart des diagonales principales du petit cube.

Le deuxième type d'arrangement concerne les sites octaédriques ; quatre anions X^{2-} et quatre ions métalliques, occupant des sites octaédriques forme un cube d'arête a/4. Les quart des diagonales principales du cubes sont occupés par un ion métallique et un anion X^{2-}.

En prenant pour origine de la maille un site tétraédrique, comme il est coutume de le faire dans la littérature sur les spinelles, on obtient pour les positions des ions sur les différents sites :

SITE A	(0, 0, 0)	(1/4, 1/4, 1/4)
SITE B	(5/8, 5/8, 5/8)	(5/8, 7/8, 7/8)
	(7/8, 7/8, 5/8)	(7/8, 5/8, 7/8)
ANION X	(u, u, u)	(1/4-u, 1/4-u, 1/4-u)
	(u, $\bar{u}$, $\bar{u}$)	(1/4-u, 1/4+u, 1/4+u)
	($\bar{u}$, u, $\bar{u}$)	( )
	($\bar{u}$, $\bar{u}$, $\bar{u}$)	( )

La structure "idéale" correspond à une valeur du paramètre u égale à 3/8. Il faut rajouter aux positions données ci-dessus celles que l'on obtient à partir des précédentes grâce aux translations du réseau CFC : (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 1/2, 0) et (1/2, 0, 1/2).

On peut constater à partir de là que seuls la moitié des sites octaédriques et le huitième des sites tétraédriques sont occupés dans la maille normale. Cette structure lacunaire, caractéristique des spinelles, nous incite à nous poser le problème de la nature des ions métalliques qui occupent les différents sites.

On distingue alors les spinelles normaux et les spinelles inverses :

Spinelle Normal : les sites A sont occupés par des ions métalliques divalents M^{2+} ; et donc les ions trivalents sont tous en site B. Pour indiquer le type d'ion présent dans les sites octaédriques, on les placera entre crochets [ ] $M[N_2]\ X_4$

Spinelle inverse : les sites A sont occupés par des ions trivalents N^{3+} ; les sites B sont occupés par moitié par des ions M^{2+} et par moitié par des ions N^{3+}. $N[M\ N]\ X_4$

La répartition des ions métalliques entre les différents sites se fait en fonction de la nature chimique des métaux concernés et éventuellement du mode de préparation des échantillons.

On constate aussi des distributions intermédiaires, correspondant à une inversion partielle de la structure et un mélange des deux types d'ions sur les deux sites. Le paramètre d'inversion sera défini par la formule :

$$M_{1-x}\ N_x\ [\ N_{2-x}\ M_x\ ]\ S_4$$

On constate des structures plus compliquées dans les spinelles contenant des ions monovalents (Ag^+) ou tétravalents (Sn^{4+}...).

Voilà définis les deux problèmes cristallographiques de la structure spinelle : Le paramètre u de l'anion
Le degré d'inversion de la structure.

En règle générale, le paramètre u des anions varie peu de la valeur "idéale" de 3/8 ; Il est légèrement supérieur à cette valeur. L'écart correspond à un déplacement des anions suivant une grande diagonale (direction 111). Ce déplacement a pour effet d'augmenter la taille des cavités octaédriques pour la rapprocher, en dimension, de la cavité tétraédrique. Cet effet, relativement faible, est mesuré soit par diffraction de rayons X, soit par diffraction de neutrons ; il excède rarement quelque pourcent. Son importance est cependant grande pour expliquer la variété des spinelles observées, ainsi que les solutions solides des corps.

Le degré d'inversion, quant à lui, varie de 0 à 1 ; il existe des spinelles se présentant avec des degrés d'inversion variable avec la préparation. En dehors de ces cas particuliers, l'inversion est généralement déterminée par les rayons ioniques des cations métalliques et par les interactions électrostatiques, caractérisées par la constante de Madelung de la structure. Celle-ci dépend des charges des ions du paramètre de maille et du paramètre u des anions.

Qu'en est-il pour les spinelles qui nous concernent ?

Nous avons étudié des spinelles soufrés de chrome. Les ions CHROME seront dilués par des ions non magnétiques, soit des ions Indium In^{3+}, soit par des ions aluminium Al^{3+}. Les deux couples de composés purs qui vont nous intéresser seront donc :

$$\begin{cases} Cd\ Cr_2\ S_4 \\ Cd\ In_2\ S_4 \end{cases} \qquad \begin{cases} Zn\ Cr_2\ S_4 \\ Zn\ Al_2\ S_4 \end{cases}$$

Nous allons préciser la position des différents cations métalliques sur les deux types de sites.

Les ions CHROME Cr^{3+}

Tous les spinelles de Chrome connus (oxygénés soufrés, ou séléniés) sont apparus comme des spinelles normaux.

On admettra donc que les ions Chrome Cr^{3+} se placent toujours sur un site B OCTAEDRIQUE.

Nous verrons plus loin l'influence de cet entourage octaédrique sur l'état fondamental magnétique de ces ions Chrome Cr^{3+}.

Les ions Zinc, Cadmium, et Indium

D'après E.W. Gorter (Réf.2), les ions possédant une orbitale 3d remplie, comme ces ions Zn^{2+}, ou 4d comme Cd^{2+} ou In^{3+}, ont tendance à former des liaisons covalentes avec les orbitales SP_3 des anions placés sur les sites tétraédriques A. Cette préférence peut être contrecarrée par des effets de taille ou des effets de réduction de la constante de Madelung.

Le problème se pose pour les ions In^{3+} ; le spinelle Cd In_2 S_4 est reporté dans la littérature, pour être partiellement inverse.

Le degré d'inversion n'est pas très bien précisé ; Les dernières mesures par spectroscopie infrarouge, donne une répartition égale des ions indium In^{3+} sur les deux types de sites et une inversion totale de la structure (15) (16).

Les ions Aluminium Al^{3+} :

Pour les spinelles à l'aluminium, les études ont toujours montré des structures normales ; ces ions se placent sur des sites B. Nous avons donc pour les composés précédents des structures correspondant aux formules :

Cd [Cr_2] S_4 Zn [Cr_2] S_4

In [Cd In] S_4 Zn [Al_2] S_4

Nous allons donner, pour ces corps, quelques caractéristiques cristallographiques :

	Cd Cr_2S_4	Cd In_2S_4	Zn Cr_2S_4	Zn Al_2S_4
a(Å)	10.244	10.841	9.965	10.01
u	0.390	0.386	0.3842	0.384
d(g/cm^3)	4.243	4,93	3.872	3.306

On peut remarquer tout de suite une assez grande différence de paramètre de maille entre les deux spinelles au CADMIUM ; alors que dans le cas des spinelles au ZINC la différence est beaucoup moins notable.

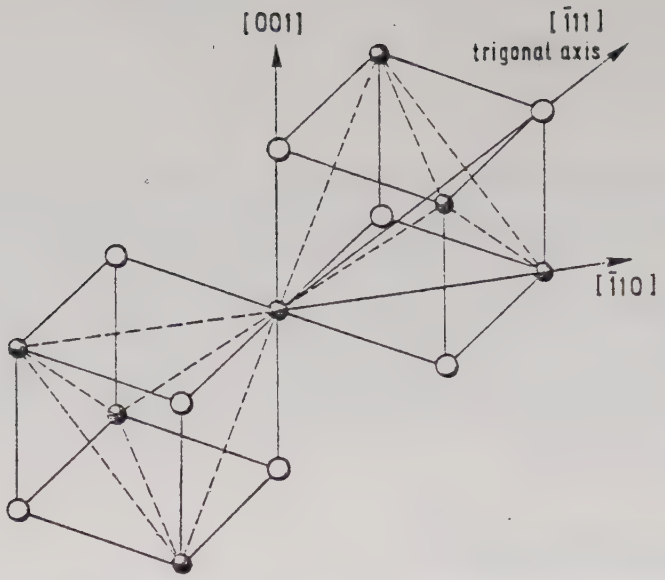


Figure 29 : Réseau du site B et des anions .
on a représenté les tétraèdres
formés par les six premiers voisins .

- site octaédrique (B)
- oxygène
- site tétraédrique (A)

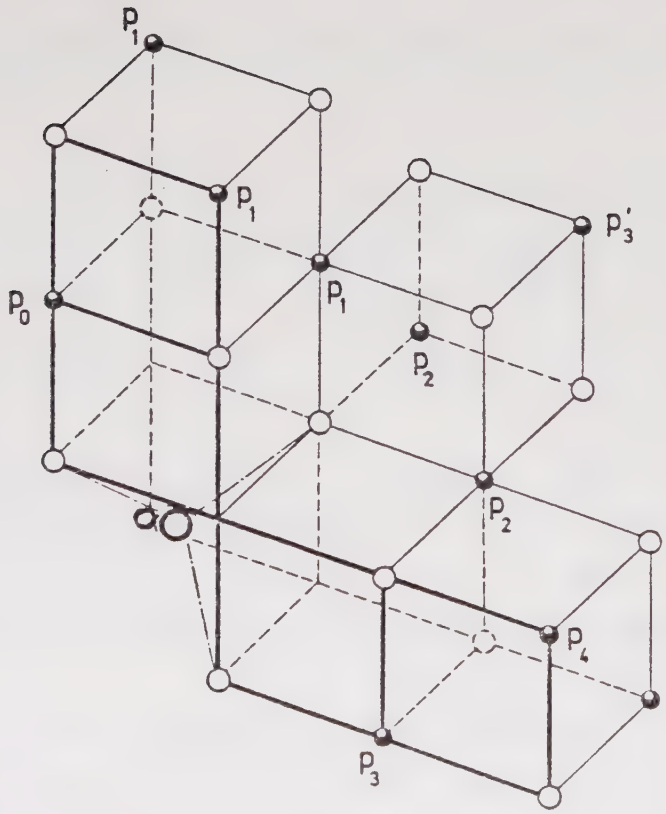


Figure 30 : Réseau du site B ; différents types de voisins éloignés de P_o

P_1 premiers voisins (6) P_2 deuxièmes voisins (12)

P_3 troisièmes voisins (6) non écrantés P_3' troisièmes voisins écrantés (6)

P_4 quatrièmes voisins (12)

Nous allons maintenant nous attarder sur la description du réseau constitué par les sites octaédriques des spinelles ; cette étude sera nécessaire pour la discution des interactions magnétiques prépondérantes et l'étude des structures magnétiques qui en découle.

Structure du réseau des sites octaédriques :

Ce réseau peut être décrit comme un arrangement de cubes si l'on considère les sites B et une partie des anions soufrés ; ces cubes ont une arête a/4. Deux cubes n'ont jamais qu'un sommet commun au maximum.

Si on ne considère que les sites B octaédriques, on préfère décomposer la structure en tétraédres ; ces tétraèdres se touchent par un sommet ; on voit bien dans cette description les six premiers voisins d'un ion en site B ; la distance est donc de $\frac{a\sqrt{2}}{4}$.

Considérons les voisins plus éloignés ; on peut définir des seconds voisins, au nombre de 12 ; la distance est de $\frac{a\sqrt{6}}{4}$.

On détermine ensuite des troisièmes voisins : ces voisins sont à une distance légèrement supérieure, soit $\frac{a\sqrt{2}}{2}$. Il faut remarquer aussi que ces troisièmes voisins sont de deux types : six d'entre eux se placent derrière les six premiers voisins définis plus haut : ils seront donc écrantés magnétiquement.

On constate aussi que les six dernièrs troisièmes voisins ne sont pas écrantés par des sites octaédriques ; leur influence sera plus grande.

On définit aussi des voisins d'ordre plus élevé, exemple 12 voisins d'ordre quatre ; mais on ne les prendra pas en compte explicitement dans l'étude des structures magnétiques. Il faut cependant remarquer que les distances entre un ion sur un site B octaédrique et ses voisins d'ordre 2, 3 et 4 ne sont pas très différentes : respectivement $A/4 \times \sqrt{6}$, $A/4 \times \sqrt{8}$, $a/4 \times \sqrt{10}$.

Un traitement élémentaire des interactions magnétiques considèrera tous ces voisins comme équivalents pour des phénomènes variant peu avec la distance, comme le super-échange.

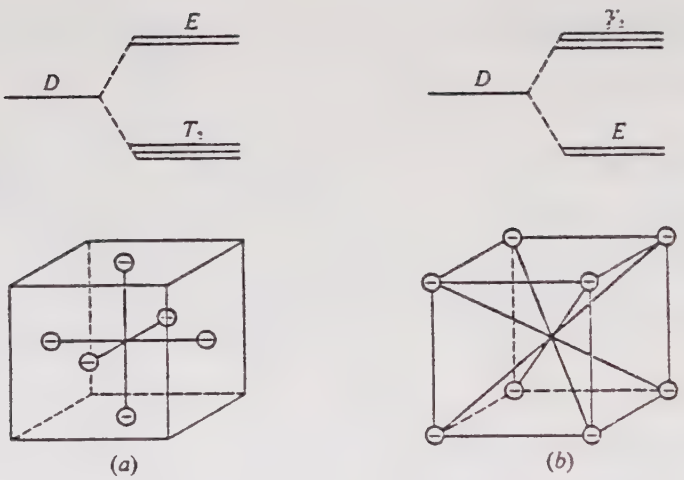


Fig. 2-1 Splitting of a D state in a cubic crystal field for (a) sixfold coordination and (b) eightfold coordination.

Ref . : White Quantum theory of magnetism .

II) Interactions et structures magnétiques

Nous allons commencer par présenter l'état fondamental des ions chrome Cr^{3+} placés dans les sites B octaédriques du réseau spinelle.

Nous discuterons ensuite des structures magnétiques observées dans les spinelles de chrome ; l'étude de ces structures nous renseignera sur le signe et les valeurs des interactions magnétiques entre les ions chrome premiers et "seconds" voisins.

1) Etat fondamental de l'ion Cr^{3+}

Les ions Cr^{3+} ont une structure électronique externe de type $3d^3$; ils possèdent trois électrons sur leur couche 3d.

Les interactions auxquelles sont soumises ces électrons sont de plusieurs types :

*Interaction de Coulomb intraatomique

*Champ cristallin

*Couplage spin-orbite

Pour déterminer l'état fondamental de ces ions, on considère tout d'abord les deux premiers termes qui sont prépondérant pour les ions du groupe du Fer.

Pour cela, on considère d'abord l'influence du champ cristallin sur chaque électron 3d pris séparément. Il lève partiellement la dégénérescence et on obtient deux niveaux distincts :

*un état triplet T_{2g} dont les fonctions d'ondes ont la symétrie d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}.

*un état doublet e_g dont les fonctions d'ondes sont $d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$.

Pour répartir les trois électrons 3d des ions Chrome Cr^{3+} sur le triplet, qui est l'état le plus bas en énergie dans l'entourage octaédrique du réseau spinelle, on tient compte de l'interaction Coulombienne en respectant la règle de Hund. Les trois orbitales t_{2g} sont donc occupées chacune par un électron ; l'état fondamental est donc un singulet orbital de spin-total $S = 3/2$.

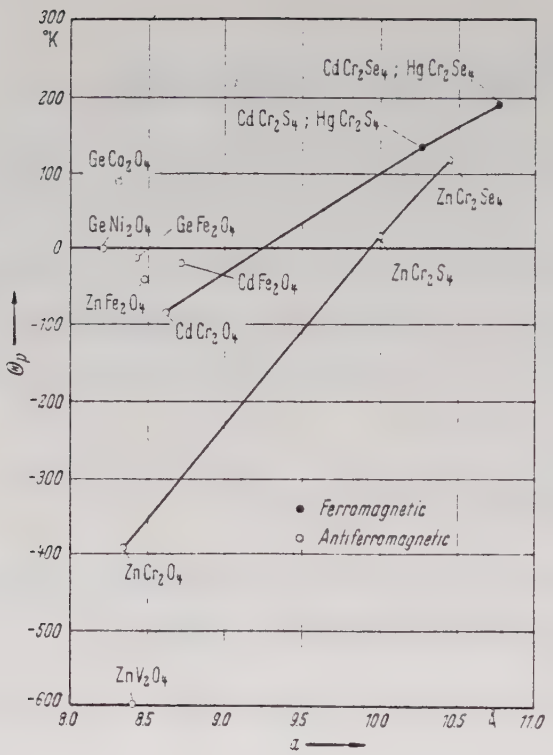


Figure 32 : Variation de la température de Curie asymptotique avec le paramêtre de maille . (Landolt & Bornstein)

Le moment orbital L est nul ; donc le couplage spin-orbit sera nul en première approximation. Les ions seront donc magnétiquement isotropes du type "Heisenberg".

Ce résultat est confirmé par les susceptibilités haute température des différents spinelles de chrome. Les constantes de Curie observées correspondent à un spin total S = 3/2 et un facteur de Landé g = 2.

2) Interactions magnétiques

a) Interactions entre ions premiers voisins

Ces interactions peuvent être soit ferromagnétiques soit antiferromagnétiques. Une première information sur le signe et la valeur de ces interactions est donnée par la température de la loi de Curie observée à haute température. Dans une théorie de champ moyen cette température est reliée aux interactions magnétiques par la formule [7] :

$$\Theta = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{Z * J}{k_B} \pm \frac{Y * K}{k_B} \right)$$

où S est le spin des ions magnétiques, J(K) la valeur des interactions premiers (seconds) voisins, et Z(Y) le nombre de premiers (seconds) voisins déterminé par la structure. θ est donc une moyenne des interactions pondérée par le nombre de voisins de chaque espèce.

Les interactions seconds voisins sont toujours plus faibles que les interactions premiers voisins. Si on les néglige en première approximation, θ est proportionnel à J. Son signe et sa grandeur renseigne donc sur les interactions prépondérantes de la structure.

On en déduit que les spinelles oxygénées ($Cd\ Cr_2O_4$, $Zn\ Cr_2O_4$, $Mg\ Cr_2O_4$) présentent des interactions violemment antiferromagnétiques : θ est de l'ordre de -350K. Les spinelles soufrés : $Zn\ Cr_2S_4$, $Cd\ Cr_2S_4$ et $Hg\ Cr_2S_4$ et séléniés $Zn\ Cr_2\ Se_4$, $Cd\ Cr_2\ Se_4$, $Hg\ Cr_2\ Se_4$ ont au contraire des températures de Curie positives ; les interactions seront ferromagnétiques. Elles dépendent en valeur de la nature de l'anion (S ou Se) et du cation (Zn, Cd ou Hg) $18K < \theta < 200K$.

Au niveau atomique on est conduit à considérer deux types de contributions dans cette interaction entre ions premiers voisins [12][13] :

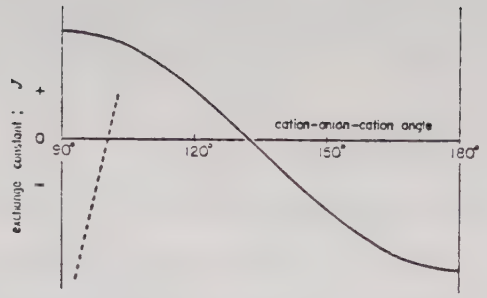


Fig. 33 Estimated curve for the dependence of exchange interaction upon the angle of cation-anion-cation. The solid curve shows the angular dependence of superexchange interaction alone, where J^s_{90} is taken to be ferromagnetic and J^s_{180} antiferromagnetic. The dashed curve shows the angular dependence of the total exchange interaction near 90°, which is the sum of the direct-exchange interaction and the superexchange interaction.

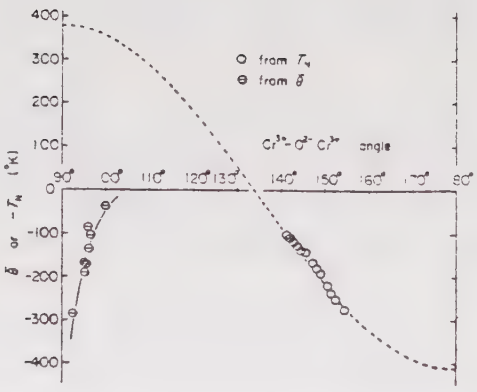


Fig. 34 The observed angular dependence of $\tilde{\theta}$ and T_N for Cr^{3+} in various oxides. $\tilde{\theta}$ and T_N are equal to $4S(S+1)J^s/k$, if the direct-exchange interaction is negligible compared to superexchange interaction. The dashed curve shows $\{4S(S+1)J^s_{90}/k\}\sin^2\varphi+\{4S(S+1)J^s_{180}/k\}\cos^2\varphi$, where $4S(S+1)J^s_{90}/k$ is taken to be $+380°K$ and $4S(S+1)J^s_{180}/k=-420°K$.

K. Motida Ref. 12 .

*Un échange direct du au recouvrement partiel des orbitales des ions Cr^{3+}.

*Une contribution de super échange mettant en jeu des anions X^{2-} et des recouvrement d'orbitales dans des chaines de types B-X-B.

L'échange direct est pour sa part très sensible à la distance entre les ions Cr^{3+}. La contribution de super-échange dépend peu, quant à elle, de cette distance. Elle est par contre sensible à l'angle de la chaine B-X-B. Des études sur les spinelles de chrome oxygénés et des oxydes de chrome montrent cette dépendance. On décompose cette interaction en deux composantes ; l'une J^S_{90} représente le recouvrement des orbitals quand l'angle est droit ; l'autre J^S_{180} quand l'angle est plat : dans le cas d'un angle θ quelconque :

$$J^s_\theta = J^s_{90} \sin^2\theta + J^s_{180} \cos^2\theta$$

On évalue cette grandeur à partir des températures d'ordre et des températures de Curie asymptotique.

Ceci permet d'évaluer J^S_{90} et J^S_{180} :

$$J^s_{90} = 25.3 \text{ K}$$

$$J^s_{180} = -28 \text{ K}$$

On peut voir que les signes de ces interactions sont en accord avec les règles de Kanamori et Goodenough sur le super-échange.

Ces résultats intéressent les composés oxygénés ; On ne dispose pas de données suffisantes sur les sulfures et séléniures pour avoir une étude similaire ; mais les résultats sont qualitativement identiques[13].

Le cas des spinelles correspond à un angle voisin de 90° : ex. $Zn\ Cr_2O_4$: $\theta = 95{,}4°$ et l'interaction de super-échange est ferromagnétique. Il se trouve aussi que c'est pour cet angle que la contribution directe se fait le plus sentir : l'interaction résultante est donc une compétition entre ces deux termes et son signe dépendra des valeurs absolues des deux effets.

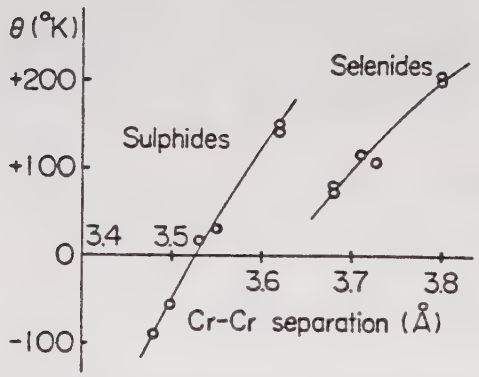


Fig.35 Relations between the asymptotic Curie temperature and Cr^{3+}-Cr^{3+} separation in both cases of sulphides and selenides.

K. Motida Ref. 13 .

* Spinelles oxygénés :

Les ions Cr^{3+} sont proches l'un de l'autre : ex. $Zn\ Cr_2O_4$: d_{Cr-Cr} = 1,99 Å. L'interaction prépondérante sera le recouvrement direct des orbitales et la résultante est une interaction violemment antiferromagnétique, c'est ce que l'on observe sur la température de Curie asymptotique.

* Spinelles soufrés :

La distance entre les ions augmente ; le couplage direct antiferromagnétique en est diminué. On assiste à une compensation entre les deux mécanismes. Le signe de l'interaction résultante va donc dépendre de la distance d_{Cr-Cr} de façon très sensible. Les courbes de la température de Curie asymptotique donnent une compensation de ces deux termes pour :

$$d_{Cr-Cr} = 3.525 \text{ Å}$$

Les spinelles de chrome soufrés se trouvent toutes au-delà de cette limite, et présentent donc des températures de Curie positives.

On peut constater cependant que cette valeur est très proche de celle du spinelle de Zinc :

$$d_{Cr-Cr} = 3.53 \text{ Å}$$

Ceci correspond à sa température de Curie faiblement positive :

$$\Theta = 18 \text{ K}$$

On peut se demander si cette evaluation déduites de lois haute température reste valable à basse température. En effet la diminution du paramètre de maille et la magnétostriction change les distances entre les ions et le paramètre u de la structure, i.e. les angles entre les liaisons. Ceci change les couplages d'échange direct et de super-échange ; et il n'est pas sûr que l'interaction reste ferromagnétique.

Un changement de signe de cette interaction premier voisin pourrait être à l'origine de la structure complexe que l'on observe à basse température sur les spectres de neutrons de ce composé.

COMPOSE	T_N (K)	θ (K)	C_M
$Cd\ Cr_2\ O_4$	9	-83	3.53
$Mg\ Cr_2\ O_4$	15	-350	3.74
$Zn\ Cr_2\ O_4$	16	-350	3.74

Caractéristiques des spinelles antiferromagnétiques .

Quant à notre étude, on verra que la dilution des atomes magnétiques s'accompagne d'une légère augmentation du paramètre de maille. On espère que ceci suffit à stabiliser une interaction positive en diminuant la contribution du recouvrement direct.

Au contraire des spinelles de Cadmium, nous n'avons pas trouvé d'études sur la variation du paramètre de maille et du paramètre u en fonction de la température.

Pour le spinelle de Cadmium Cd Cr_2S_4 la distance d_{Cr-Cr} est plus grande ; et l'interaction est sans conteste ferromagnétique.

* Spinelles séléniés :

Le comportement est plus franc ; la distance d_{Cr-Cr} est toujours supérieure à 3.68 Å. Cet accroissement de la distance affaiblit d'autant le recouvrement direct sans influencer en première approximation les couplages de super-échange.

L'interaction résultante est de plus en plus ferromagnétique, ainsi que les températures de Curie.

b) Structures magnétiques

Pour préciser l'étude des interactions magnétiques il faut étudier les structures magnétiques observées à basse température. On se limitera au cas des spinelles de chrome où le site A octaédrique est occupé par des ions diamagnétiques.

On observe alors trois types de structures :

*antiferromagnétisme
*ferromagnétisme
*hélimagnétisme

Structures antiferromagnétiques

Ce sont bien sûr les spinelles oxygénés qui présentent des structures antiferromagnétiques [18].

On peut constater que la constante de Curie par mole de composé s'écarte peu de la constante d'un spin 3/2 de facteur g=2 : $C_\pi = 3.75$ [4][8].

On observe aussi une très grande différence entre les températures de Curie asymptotiques et la température de Neel T_N de ces composés. Ceci

COMPOSE	T_c (K)	θ (K)	C_M
$Cd\ Cr_2\ S_4$	84.5	152	3.70
$Cd\ Cr_2\ Se_4$	129.5	204	3.82
$Hg\ Cr_2\ Se_4$	106	200	3.79

Caractéristiques des spinelles ferromagnétiques .

COMPOSE	T_N (K)	θ (K)	C_M
$Hg\ Cr_2\ S_4$	36	142	3.94
$Zn\ Cr_2\ S_4$	20	20	3.40
$Zn\ Cr_2\ Se_4$	20	115	3.79

Caractéristiques des spinelles hélimagnétiques .

est lié à la grande frustration du réseau spinelle dans le cas d'interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins ; Cette constatation avait déjà été faite, sous une autre forme, par Anderson en 5b. Il a montré l'absence d'ordre à longue distance et la dégénerescence de l'état fondamental [1]. La présence d'un ordre antiferromagnétique ne peut être imposé que par la présence d'interactions à plus longue distance, ou par une distorsion du réseau.

Un certain nombre de ces structures ont été étudié par diffraction de neutrons.

Structures ferromagnétiques

Ces spinelles ferromagnétiques ont été découverts assez tard par [6] Baltzer et al ainsi que Menyuk et al [9].

On connaissait déjà des spinelles de cuivre Cu Cr_2S_4 ferromagnétiques mais ces derniers sont conducteurs.

Au contraire les spinelles qui nous intéressent sont tous des semi-conducteurs [8]. Ces spinelles ont une constante de Curie qui s'écarte peu de $C_\pi = 3.75$ la constante des ions libres $S = 3/2$, $g = 2$. On peut remarquer aussi une différence assez nette entre la température de transition T_c et la température de Curie asymptotique θ.

Structures hélimagnétiques

Ces structures hélimagnétiques ont toutes été mises en évidence par diffraction de neutrons [14]. Le composé Zn Cr_2S_4 ne présente toutefois une structure hélimagnétique simple que entre 11K et 18K. A basse température (T<11K) de nouvelles raies apparaissent [19].

Dans les deux autres composés, la structure peut être décrite par un vecteur de propagation de l'helice suivant la direction (001) ; les spins situés dans des plans (00ℓ) sont parallèles entre eux. Cette direction tourne d'un plan à un autre d'un angle constant $\begin{cases} 42^\circ \text{ pour Zn } Cr_2Se_4 \ [18] \\ 22^\circ \text{ pour Hg } Cr_2S_4 \ [14] \end{cases}$.

Ces structures sont interprétées dans une théorie de champ moyen par la présence d'interactions seconds voisins antiferromagnétiques.

c) Interactions "seconds" voisins

On a vu dans l'étude cristallographique que la structure spinelle possède

12 second voisins
12 troisième voisins
12 quatrième voisins

dont les distances sont assez peu différentes.

Une première approche est de les considérer tous équivalents ; ceci suppose que les interactions dont ils sont responsables sont comparables en grandeur et en signe.

On verra cependant qu'une analyse des recouvrements d'orbitales est loin de justifier cette approximation. Elle ne donnera toutefois que des résultats qualitatifs sur les interactions éloignées.

* Première approche

Ce modèle considère tous les voisins éloignés comme équivalents et calcule donc une moyenne des interactions "seconds" voisins [7]. On néglige de considérer les 6 voisins d'ordre trois écrantés par les premiers voisins et on ne prend en compte que 30 voisins. L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = -2J \sum_{ij} S_i S_j - 2K \sum_{ik} S_i S_k$$

ou i, j désignent la sommation sur les premiers voisins
i, k désignent la sommation sur les seconds voisins.

En résolvant ce système et en prenant le terme principal du développement haute température de la susceptibilité on trouve une relation entre les interactions et la température de Curie asymptotique.

Soit Z(Y) le nombre de premier (second) voisins, S le spin des ions considérés et k_B la constante de Boltzmann.

$$\Theta = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{Z * J + Y * K}{k_B} \right)$$

La température de Curie est une moyenne des interactions pondérées par

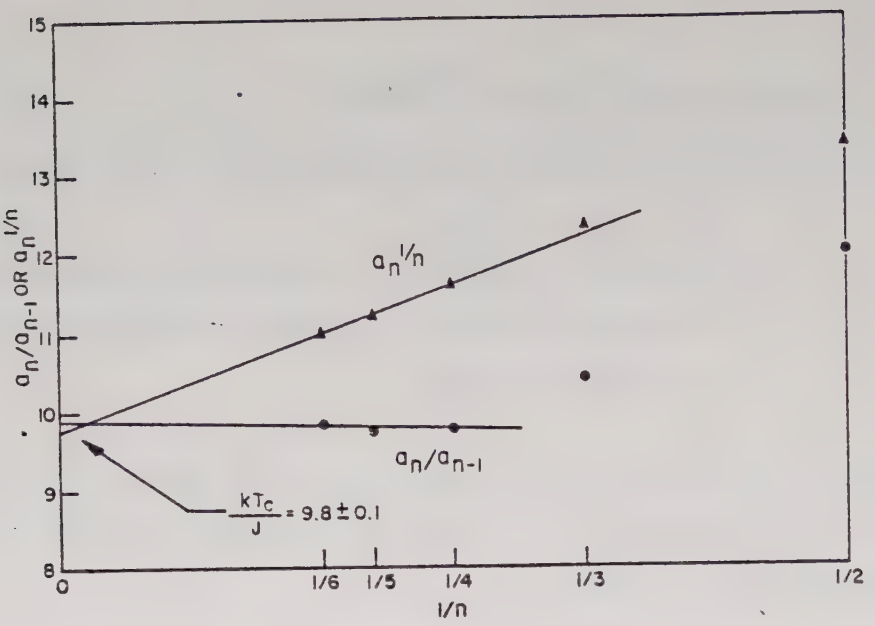


Figure 36 : Détermination de T_c dans le cas K=0 par extrapolation du développement de haute température .

P. Baltzer Ref. 6 .

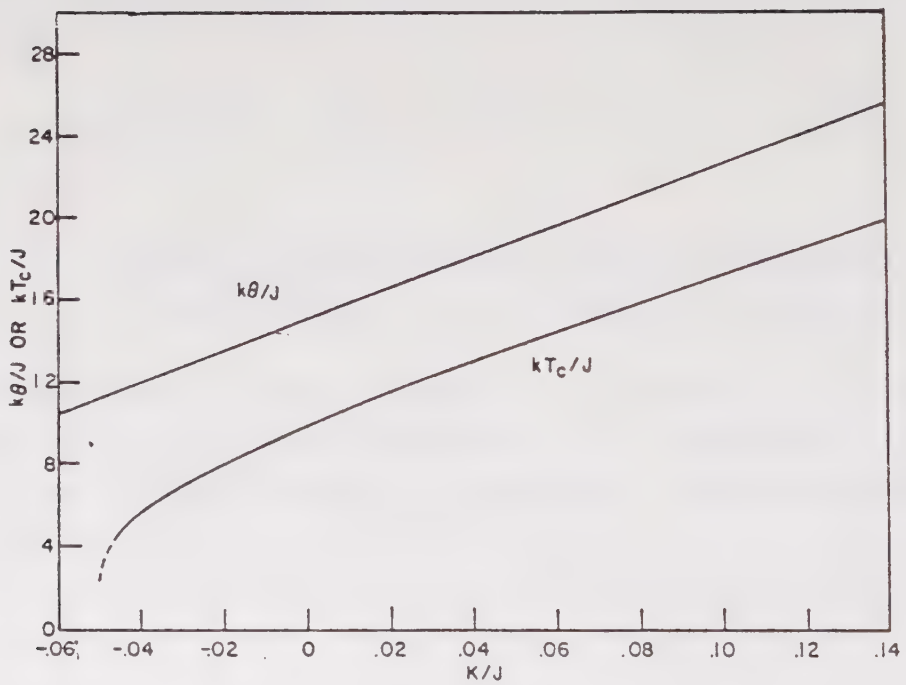


Figure 37 : Variation de la température de Curie asymptotique et de la température de transition en fonction du rapport des interactions . Noter la brusque chute de T_c à -0.5 .

P. Baltzer Ref. 6

le nombre de voisins de chaque espèce.

On établit ensuite une relation entre la température de transition et la valeur des interactions. Ceci ne sera applicable que pour les composés ferromagnétiques.

On étudie d'abord le cas :

$$K = 0$$

le développement en série de haute température de la susceptibilité dans le cas du réseau spinelle conduit par extrapolation à

$$\frac{k_B \ T_c}{J} = 9.8 \pm 0.1$$

Pour réintroduire les interactions "seconds" voisins, on pose :

$$T_c(J,K) = T_c(J,0) \ f(K/J)$$

la fonction $f(\frac{K}{J})$ est calculée par une approximation d'amas à deux particules.

Dans le cas du réseau spinelle, on voit que T_c tombe brutalement à zéro pour une valeur de K/J :

$$\frac{K}{J} = - 0.05$$

La température de transition ferromagnétique s'annule mais la température de Curie asymptotique reste nettement positive. C'est le cas de $Zn\ Cr_2S_4$ par exemple. On déduit donc de T_c et de θ les valeurs des interactions J et K pour les composés ferromagnétiques.

Dans le cas de $Cd\ Cr_2S_4$:

$$J = 11.8 \ K \qquad\qquad K = - 0.33 \ K$$

Ces résultats ont été retrouvé dans une étude récente de résonance magnétique nucléaire [21].

Les interactions "seconds" voisins sont donc antiferromagnétiques et faibles. Le paramètre important à considérer est le rapport des interactions, pondéré par le nombre de voisins, Z et Y, ici 6 et 30 :

$$R = \frac{Y * K}{Z * J} = - 0.14$$

Il faut comparer ce rapport au rapport critique correspondant à la disparition du ferromagnétisme

$$R_c = -0.25$$

Cette théorie n'étudie pas la stabilité de la phase ferromagnétique et ne la compare pas à la stabilité d'autres phases possibles.

Cette comparaison a été faite, toujours dans une théorie de champ moyen, en fonction du rapport $\frac{K}{J}$ (17). Et on constate que à partir du même rapport critique :

$$R_c = -0.25$$

La phase ferromagnétique disparait et l'état fondamental correspond à une phase hélimagnétique.

On peut donc en déduire que tous les corps hélimagnétiques correspondent à un rapport R inférieur à -0,25.

Une première étude sur les spectres de neutrons de $Zn\ Cr_2S_4$ permet d'évaluer les interactions (22) :

$$J = 1.8\ K \qquad K = -0.6\ K$$

ce qui correspond à un rapport R :

$$R = -0.67$$

* Deuxième approche

On a supposé que les interactions entre voisins éloignés sont équivalentes en valeur et en signe. Cette approximation est malheureusement assez brutale dans ces deux termes. On s'en rend compte en étudiant les mécanismes de super-échange responsable de ces interactions (10)(11).

On utilise, pour ce faire, les règles de Kanamori et Goodenough, disant que les termes de super-échange sont négatifs (antiferromagnétiques) si les deux orbitales sont occupées de manière égale, et positifs si une seule des orbitales est occupée.

Dans une étude simple [11], K. Dwight et N. Menyk prédisent le signe et la valeur relative des interactions. Anderson a prédit que les interactions de transfert sont proportionnelles aux produits de recouvrement d'orbitales des cations avec une même fonction d'onde d'anion X^{2-} ou à la somme de ces produits s'il existe plus d'une fonction d'onde d'anion commune.

On introduit alors deux types de recouvrements :

σ le recouvrement d'une orbitale e_g avec une orbitale d'anion

π le recouvrement d'une orbitale t_{2g} avec une orbitale d'anion.

Pour tenir compte des règles de Kanamori et Goodenough on introduit deux coefficients $\alpha_{nn'}$, qui dépendent des orbitales n et n' des cations.

Dans le cas des spinelles deux coefficients sont négatifs $\alpha_{\sigma\sigma}$ et $\alpha_{\pi\pi}$ les orbitales étant également occupées ; le dernier $\alpha_{\sigma\pi}$ est positifs.

Pour étudier les interactions éloignées, on introduit le recouvrement des orbitales d'anion Δ et Δ_A suivant que les deux anions ont ou n'ont pas un cation A en commun.

Les auteurs dénombrent alors les différents types de recouvrements d'orbitales et en déduisent les résultats suivants :

* Interactions seconds voisins :

$$J(2) = 2\ \alpha_{\sigma\pi}\ (\ \sigma(\Delta + \Delta_A)\pi\ )^2 + \alpha_{\pi\pi}\ (\ \pi\ (\Delta_A+\Delta)\ \pi\ )^2 + \alpha_{\pi\pi}\ (\ \pi(3\ \Delta\ )\ \pi\ )^2$$

Ce terme montre un mélange de contribution ferromagnétiques et antiferromagnétiques qui doivent se compenser sensiblement. Des mesures sur $Zn\ Cr_2Se_4$ le donne positif.

* Interactions entre troisièmes voisins

Elles sont de deux types suivant qu'il existe ou non un premier voisin entre les deux cations étudiés :

Voisins non écrantés :

$$J(3) = 2.5\ \alpha_{\sigma\sigma}(\sigma\ \Delta_A\sigma)^2 + 4\ \alpha_{\pi\pi}\ (\pi\ \Delta\ \pi)^2$$

Pour les voisins écrantés l'expression est identique en remplaçant le recouvrement Δ_A pour le recouvrement Δ.

Ces deux termes sont sans conteste antiferromagnétiques, et du même ordre de grandeur si $\Delta \simeq \Delta_A$.

* Interactions quatrième voisins :

$$J(4) = 2\ \alpha_{\sigma\pi}\ (\sigma\ \Delta_A\ \pi)^2$$

Cette interaction est ferromagnétique.

* Interactions cinquième voisins :

On met en évidence des interactions entre voisins d'ordre 5 qui sont antiferromagnétiques :

$$J(5) = \alpha_{\sigma\sigma}\ (\sigma(\ 4\Delta_A\Delta)\ \sigma)^2 + \alpha_{\pi\pi}(\ \pi\ (2\Delta_A\Delta\ )\ \pi\ )^2$$

On voit donc que le signe des interactions oscille avec la position relative des cations considérés.

Nous ne disposons pas malheureusement d'études qualitatives sur les spinelles que nous avons étudiés. Seul le $Zn\ Cr_2\ Se_4$ a été étudié par diffraction de neutrons, ce qui a permis de déterminer les trois premiers termes d'interactions [10].

Cette étude met en évidence la complexité des interactions entre cations éloignés. Pour une schématisation plus simple, on peut ne consi-

dérer que les interactions prépondérantes, c.a.d. les douze troisièmes voisins responsables du caractère antiferromagnétique de ces interactions.

Les théories du diagramme de phase que l'on étudiera pour interpréter les résultats expérimentaux ne feront intervenir qu'une moyenne de ces interactions entre cations éloignés. Et on verra que le nombre de voisins considérés ne fait pas varier beaucoup le paramètre significatif R, rapport des interactions.

On peut dire en conclusion de cette analyse des interactions que l'on a en présence deux types d'interactions :

* Interactions premiers voisins ferromagnétiques

* Interactions "seconds" voisins antiferromagnétiques.

La frustration du système vient donc de la compétition entre deux types d'interactions de signe contraire.

En fonction du rapport pondéré de ces interactions R, on peut avoir deux types d'ordre magnétique :

* Le ferromagnétisme si $R > -0.25$

* L'hélimagnétisme si $R < -0.25$.

On a donc étudié deux séries de spinelles présentant les deux types d'ordre.

$Cd\ Cr_2\ S_4$ pour le ferromagnétisme

$Zn\ Cr_2\ S_4$ pour l'hélimagnétisme.

B. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Tous les échantillons ont été préparé par N. Noguès du Laboratoire de Magnétisme CNRS de Meudon-Bellevue. C'est lui aussi qui s'est chargé de la caractérisation des échantillons, de la vérification de leur pureté chimique Il s'est aussi chargé des mesures magnétiques des lois de Curie-Weiss haute

haute température et des premières mesures basse température que nous allons présenter. Les mesures Mössbauer ont été elles aussi effectuées à Meudon, par Mrs. Dorman et Noguès, qui en ont tiré la distribution des ions Cd - In que nous allons discuter.

Préparation chimique :

Dans le système $Cd\ Cr_2\ S_4$ - $Cd\ In_2\ S_4$, les composé ont été préparé à partir des sulfures des différents éléments. La sulfuration du chrome est effectué en faisant réagir de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde de Chrome $Cr_2\ O_3$, à 950°C.

$$Cr_2\ O_3 + 3\ H_2S \longrightarrow Cr_2\ S_3 + 3\ H_2O$$

On mélange ensuite les trois sulfures, de Cadmium, de Chrome et d'Indium ; On effectue deux recuits successifs de un jour à 750°C sous atmosphère de H_2S ou de S_2. Cette synthèse est donc faite dans un four à très haute température et avec des gaz de très grande pureté.

Dans le système des spinelles de Zinc, on opère sans sulfurer l'aluminium ; en effet le sulfure d'aluminium réagit sur l'eau et l'oxydation est irreversible ; de même les creusets en silice sont proscrits, à cause des réactions possibles avec l'aluminium. On fait donc réagir des sulfures de Zinc et de Chrome sur de l'aluminium pur, le tout étant placé dans un creuset en alumine que l'on enferme dans une ampoule à quartz pour le passage au four.

$$Zn\ S + x\ Cr_2\ S_3 + (2-2x)\ Al + \frac{4-3x}{2}\ S_2 \longrightarrow Zn\ Cr_{2x}\ Al_{2(1-x)}\ S_4$$

Dans cette série, deux recuits de trois jours à 850°C sont nécessaires pour réaliser la synthèse de la phase spinelle.

De grandes quantités de matériaux de ce système (20 g) ont été préparées pour synthétiser les expériences de diffraction de neutrons.

Pour le système de Cadmium, la très grande absorption du Cadmium normal et le prix élevée de l'isotope basse absorption ont empêché la fabrication de composés pour les expériences de neutrons.

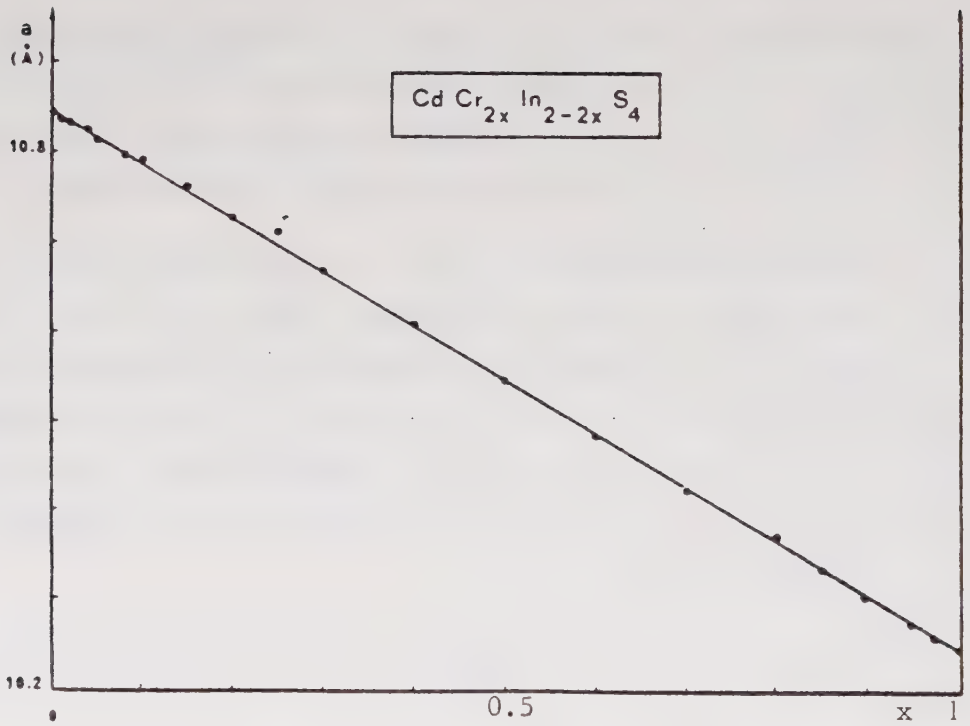


Figure 38 : Variation du paramètre de la maille spinelle avec la composition x.

Dans les deux séries, des échantillons ont été dopés au Fer 57 pour effectuer des spectres Mössbauer ; 1 % des atomes du site B du spinelle (Cr-In ou Cr-Al) ont été remplacés par des atomes de Fer 57 qui joue le rôle d'une sonde locale.

Caractérisation des échantillons :

Tous les échantillons sont controlés par l'étude de leurs diagrammes de Rayons X. Ce diagramme ne montre l'existence que d'une seul phase spinelle dont le groupe d'espace est Fd 3m.

On mesure le paramètre de maille à des angles de Bragg élevé, 115 120° ; On controle la variation de ce paramètre entre les différents recuits et on s'assure qu'un recuit supplémentaire n'entraine aucune variation notable de ce paramètre et du diagramme en général.

On étudie alors la variation de ce paramètre avec la dilution du composé, et du pourcentage x d'atomes magnétiques présents :

ex. $Cd\ Cr_{2x}\ In_{2-2x}\ S_4$

La variation linéaire du paramètre de maille avec x est la caractérisation d'une solution solide totale de deux spinelles et la garantie d'une substitution régulière des atomes entre eux sans changement d'état d'oxydation [23]. C'est ce que l'on constate sur le système au Cadmium.

Dans le cas des spinelles de Zinc, la variation du paramètre de maille est trop faible : 0,04 Å pour faire une telle étude possible dans le cas de la série au Cadmium où la différence de paramètre de maille de 0,6 Å est beaucoup plus marquée.

On se contente de vérifier, aux Rayons X que les composés ne présente pas de phase secondaire. Des mesures magnétiques à haute température nous aiderons à nous convaincre que la substitution des ions est régulière.

Mesures magnétiques :

Différentes séries de mesures magnétiques effectuées à haute température permettent d'étudier le comportement de la susceptibilité magnétique. Elle suit, dans tous les échantillons, une loi de Curie-Weiss à partir d'une température relativement élevée, de l'ordre de 100 à 120 K.

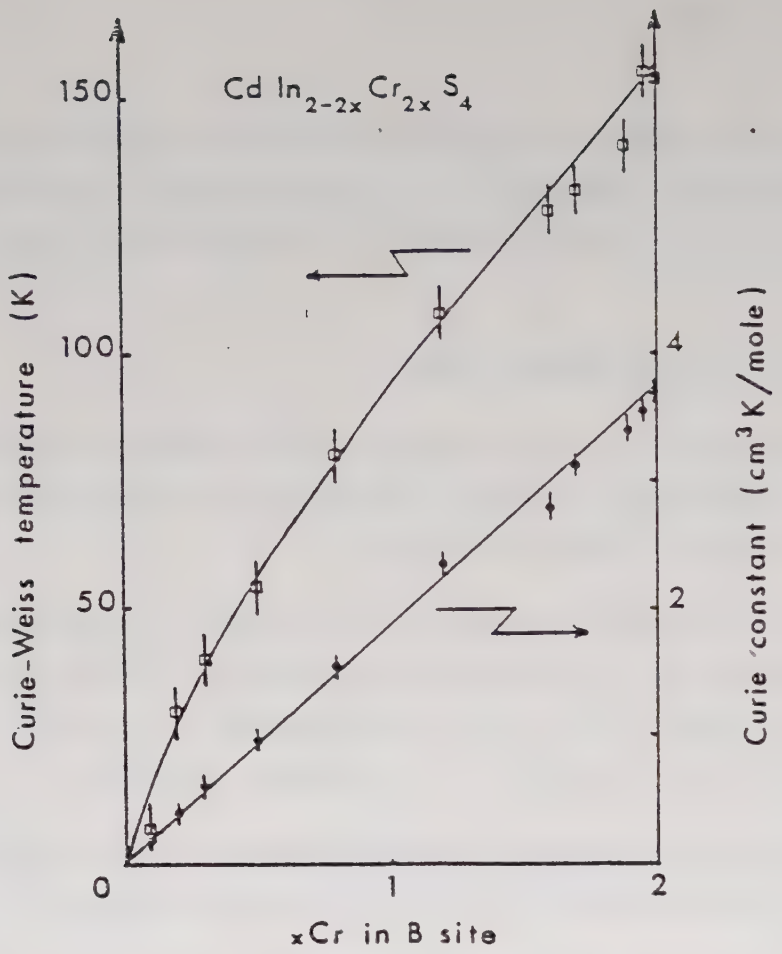


Figure 41 : Variation avec la concentration de la température de Curie-Weiss et de la constante de Curie de la série Cd Cr_{2x} In_{2-2x} S_4

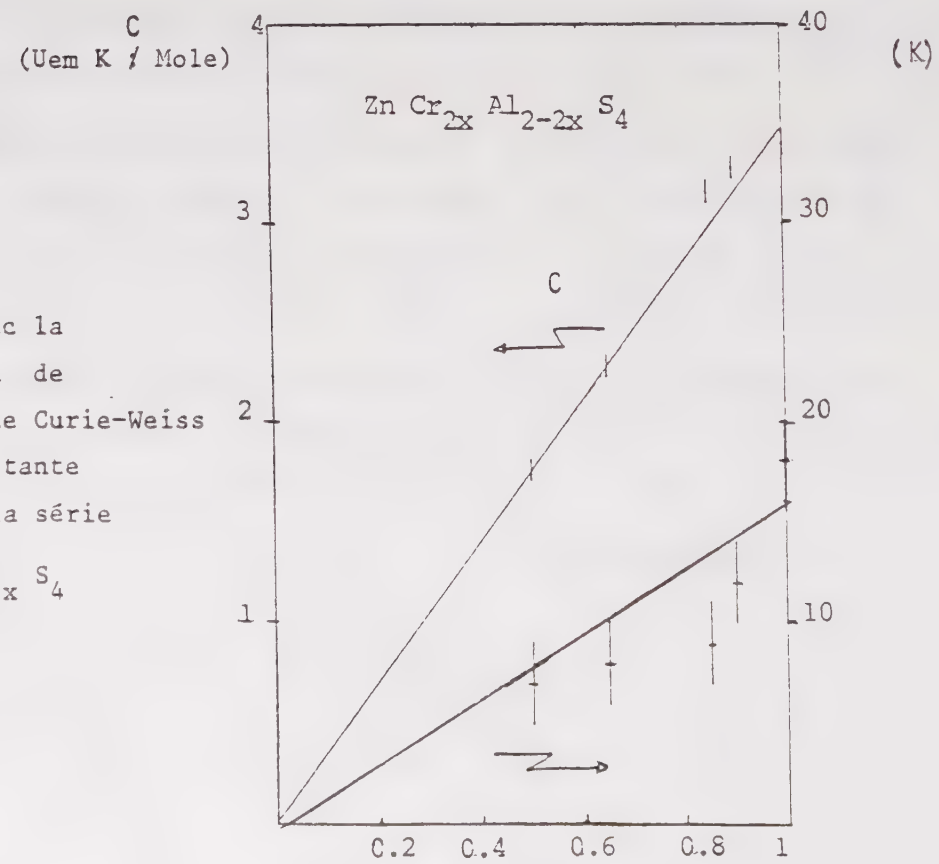


Figure 42 :

Variation avec la concentration de température de Curie-Weiss et de la constante de Curie de la série

Zn Cr_{2x} Al_{2-2x} S_4

On la met sous la forme :

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta}{C}$$

Cette loi va donc nous renseigner sur la valeur des spins des ions chrome en mesurant la constante de Curie-Weiss ; la température θ nous renseignera sur la valeur moyenne des interactions vues par ces spins à haute température.

	$Cd\ Cr_2\ S_4$ -- $Cd\ In_2\ S_4$		
X	C(Uem/mole)	C_o(Uem/mole)	θ(K)
1	3.70	3.75	152 $\pm$ 5
0.98	3.55	3.68	155
.95	3.40	3.56	136
0.85	3.12	3.19	132
0.80	2.77	3.00	128
0.60	2.36	2.25	108
0.40	1.54	1.50	80
0.25	0.96	0.94	54

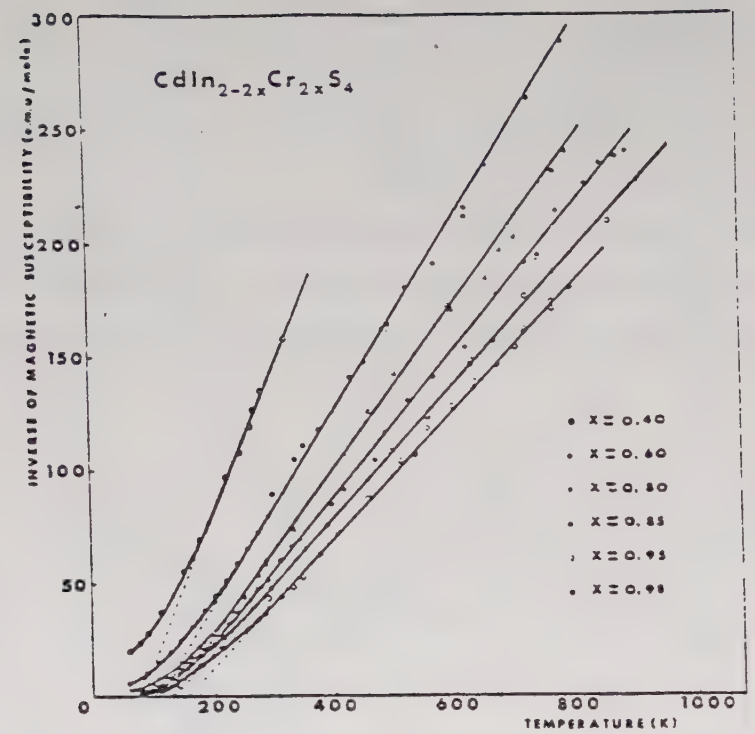


Figure 39 : Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour diverses compositions x.

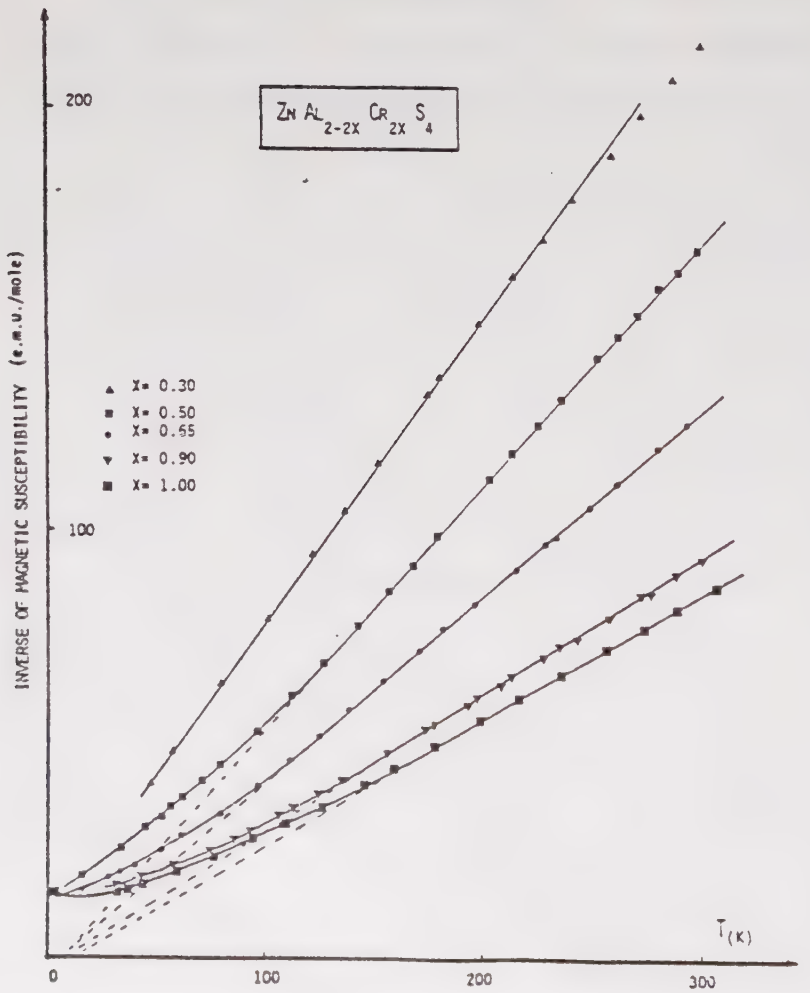


Figure 40 : Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour diverses compositions du système $Zn\ Al_{2-2x}\ Cr_{2x}\ S_4$

$Zn\ Cr_2\ S_4$ -- $Zn\ Al_2\ S_4$			
X	C(Uem/mole)	C_o(Uem/mole)	θ(K)
1	3.40	3.75	18 ± 2
0.90	3.28	3.38	12
0.85	3.16	3.19	9
0.65	2.28	2.43	8
.50	1.76	1.87	7

On constate que, dans les deux solutions solides les valeurs observées de la constante de Curie s'écartent peu de la valeur C_o calculé ne prenant des spins 3/2. Ceci correspond à l'étude des ions Cr^{3+} précédente.

Pour les températures de Curie-Weiss, on constate une décroissance régulière et pratiquement linéaire en fonction de la dilution, dans la série des composés au cadmium. Ceci indique, là encore que la dilution des atomes magnétiques ne perturbe pas qualitativement le système ; on observe simplement une diminution linéaire de l'interaction moyenne entre les spins ; ceci permet de supposer que la dilution ne change pas les signes des différentes interactions entre spins plus ou moins éloignés que l'on a présentées, malgré la légère augmentation du paramètre de la maille cristalline.

Dans les composés au Zinc, la température de loi de Curie-Weiss est faible dans tous les échantillons ; elle varie de façon grossièrement linéaire avec la dilution des atomes magnétiques ; ceci permet, là aussi d'espérer une substitution régulière des atomes magnétiques par les atomes diamagnétiques.

Dans tous les cas, on constate un écart à cette loi de Curie-Weiss à partir de températures assez élevées, signe d'un ordre à courte distance.

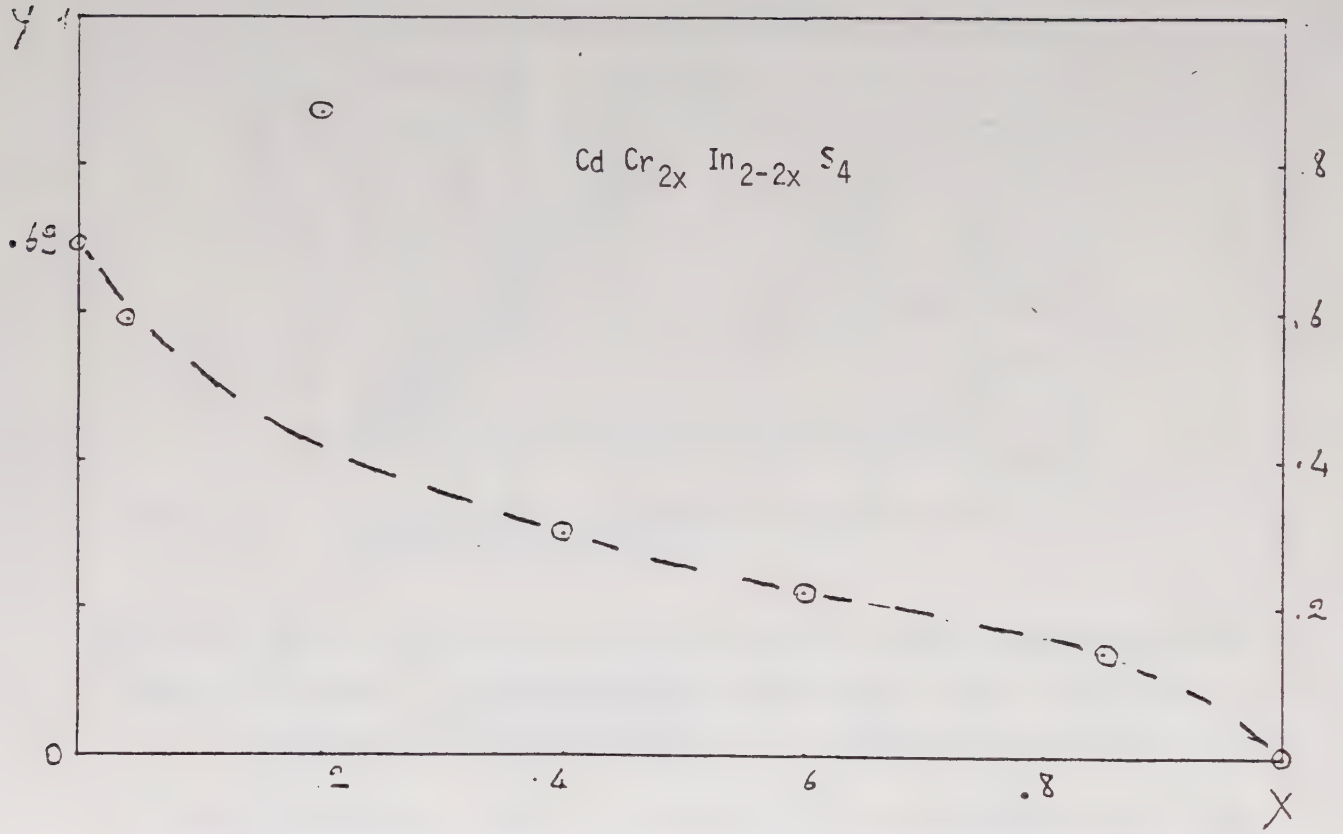


Figure 43 : Variation avec la concentration du degré d'inversion de la structure dans la série Cd Cr_{2x} In_{2-2x} S_4

Détermination de la distribution Cadmium-Indium :

Dans le but de s'assurer encore de la dilution correcte des atomes magnétiques, des spectres Mössbauer ont été effectué à 293 K, pour déterminer le degré d'inversion du spinelle dilué. En effet Cd^{2+} et In^{3+} étant isoélectrique, ils sont très durs à différencier par des diffractions de rayons X.

La formule générale du spinelle dilué est

$$(Cd_{1-y} In_y) [Cd_y In_{2-2x-y} Cr_{2x}] S_4$$

Y est le paramètre d'inversion de la structure.

La variation relative des pics du spectre en fonction de la concentration montre que l'environnement des atomes Fe_{57} change avec la substitution des ions.

X	0.85	0.60	0.40	0.20	0.04	0
Y	0.14	0.22	0.30	0.87	0.59	0.69

On voit que, à part une valeur anormalement élevée pour le composé à 0.20, la variation du paramètre d'inversion est régulière avec la dilution ; La valeur de 0.69 que l'on trouve pour le composé pur $Cd In_2 S_4$ est intermédiaire entre les différentes déterminations précédentes qui donnaient soit une inversion de 0.5 soit une inversion quasi totale.

REFERENCES SUR LES ECHANTILLONS

Spinelles :

Ouvrages Généraux

* Landolt-Bornstein : Vol.4, Magnetic and other properties of oxides and related compounds
* White : Quantum theory of Magnetism
* Martin : Magnetism in solids

Articles :

(1) P. Anderson , Phys. Rev. 102 (1956) 1008

(2) E. Gorter ., Phil. Res. Rep. 9 (1954) 220

(3) F. Lotgering Phil. Res. Rep. 11 (1956) 190

(4) F. Lotgering Nothingham (1966) 533

(5) F. Lotgering et al, J. de Phys. C1 (1971) 34

(6) P. Baltzer et al, Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 493

(7) P. Baltzer et al, Phys. Rev. 151 (1966) 367
D. Jasnow et al, Phys. Rev. 176 (1968) 751

(8) H. Lehmann et al, J. of Ap. Phys. 37 (1966) 1389

(9) N. Menyuk et al, J. of Ap. Phys. 37 (1966) 1387

(10) K. Dwight et al, Phys. Rev. 163 (1967) 435

(11) K. Dwight et al, J. of Ap. Phys. 39 (1968) 660

(12) K. Motida et al, J. of Phys. Soc. Jap. 28 (1970) 1188

(13) K. Motida et al, J. of Phys. Soc. Jap. 29 (1970) 516

(14) J. Hastings et al, J. Phys. Chem. Sol. 29 (1968) 9

(15) W. Czaja et al, Phys. Stat. Sol. 33 (1969) 191

(16) N. Joshi et al, J. of Phys. Chem. Sol. 41 (1980) 943

(17) N. Nauciel-Bloch et al, Sol. Stat. Com. 9 (1971) 223

(18) R. Plumier Thèse Paris (1968)

(19) M.I.T. Lincoln Lab. Rept. 15 (1967)

(20) J.H. Sticker et al, J. of Apl. Phys. 39 (1968) 1021

(21) M.C. Mery et al, CR Acad. Sc. Paris B290 (1980) 357

(22) M. Hammedoun , Communication privée

(23) H.D. Lutz et al, J. S.S.C. 13 (1975) 215

Je ne voudrais pas médire de vos héros grecs , Loukiadis ; ils s'enfermaient sous leurs tentes dans un accès de dépit ; ils hurlaient de douleur sur leurs amis morts ; ils trainaient par les pieds le cadavre de leurs ennemis autour des villes conquises , mais croyez - moi il a manqué à l'Iliade un sourire d' Achille .

Marguerite Yourcenar

" *Nouvelles orientales* "

CHAPITRE 3

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Le cahier de charge du montage expérimental était assez lourd. On devait effectuer des mesures de susceptibilité à champ très faible, sur un grand nombre de composés dilués de concentrations différentes. Cette susceptibilité devait être explorée sur une gamme de température assez étendue, vu la variation des températures de transition avec la concentration.

Les réponses techniques qui ont prévalues se sont révélées fiables dans l'ensemble. Nous allons en exposer le détail et les limites.

- Au premier abord, quelques grandes caractéristiques de l'appareil se détachent de l'ensemble :

  * Changement rapide de l'échantillon à froid.

  * Cryostat simple à Hélium 4 pompé.

  * Mesures très sensible à l'aide d'un Squid.

  * Pilotage de la manipulation par un calculateur.

- Après la description détaillée de l'appareillage, on consacrera un chapitre aux modes d'acquisition des données, et aux traitements auxquels sont soumis les résultats bruts de l'expérience.

A. APPAREILLAGE

Cet appareillage se scinde en quelques grandes parties :

* Production du froid et son amenée à l'échantillon

* Détection de l'aimantation

* Excitation magnétique de l'échantillon

* Inter-façage des mesureurs sur le calculateur-pilote.

I) Cryogènie

Le cryostat utilisé fait appel à des méthodes simples de production du froid ; Cependant l'amenée de ce froid à l'échantillon se fait par des systèmes moins conventionnels qui ont demandé un certain temps de mise au point.

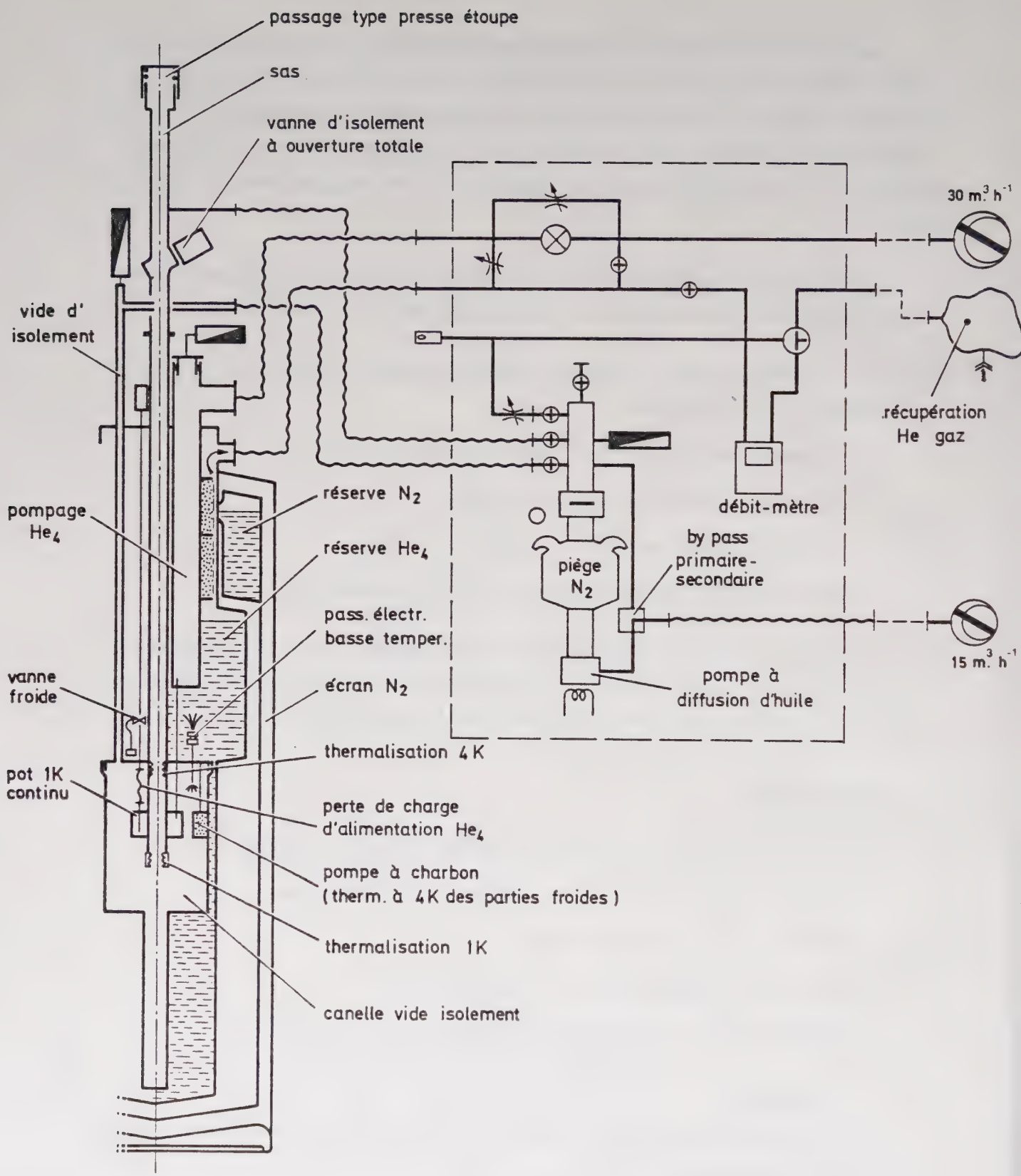


Figure 44 : SCHEMA de PRINCIPE de L'INSTALLATION CRIOGENIQUE .

Le problème à résoudre était de thermaliser un échantillon dans un cryostat, tout en ayant la possibilité de le sortir à n'importe quel moment, pour le remplacer par le suivant, sans avoir à réchauffer l'ensemble du cryostat.

On a donc installé, en tête du cryostat, un sas pour préserver le vide expérimental lors du changement d'échantillon. L'introduction de celui-ci se fait à l'aide d'une canne porte-échantillon assez complexe. Précisons d'abord ce qu'elle va rencontrer dans l'enceinte expérimentale.

Dans le passage central, on rencontre, en premier lieu, un filetage en cuivre que l'on a pris soin de thermaliser à 4,2K par l'intermédiaire d'un contact thermique avec le bain principal d'Helium 4. Ce filetage s'est rapidement imposé pour absorber la plus grande partie de la chaleur amenée de la température ambiante par la canne.

A l'extrémité du passage central, se trouve accroché un pot destiné au pompage de l'Helium 4. Ce pot est alimenté à partir du bain principal par une perte de charge calibrée. Cette perte de charge est controlée par une vanne froide qui permet d'arreter l'alimentation en Helium. Le pompage de ce pot est assuré par une seule pompe à gros débit.

Sur ce pot Helium 4, est fixé un deuxième écrou de thermalisation en cuivre, sur lequel va se visser l'extrémité de la canne.

Donc en résumé deux productions de froid par des contacts solides :

-l'une à 4,2K
-l'autre à 1,5K

Quelques chiffres précisent les caractéristiques réelles du cryostat :

* Garde d'Azote de 5,2l : autonomie 3 jours.
* Bain principal d'Helium 4 de 8l : consommation moyenne de 100 mW. Autonomie de 15 à 30h de mesures ininterrompues.
* Pot Helium 4 : Puissance disponible de 20 mW travaillant entre 1,5K et 4,2K.

Structure interne de la canne porte-échantillon : deux pièces en cuivre sont prévues pour entrer en contact avec les deux écrous de thermalisation.

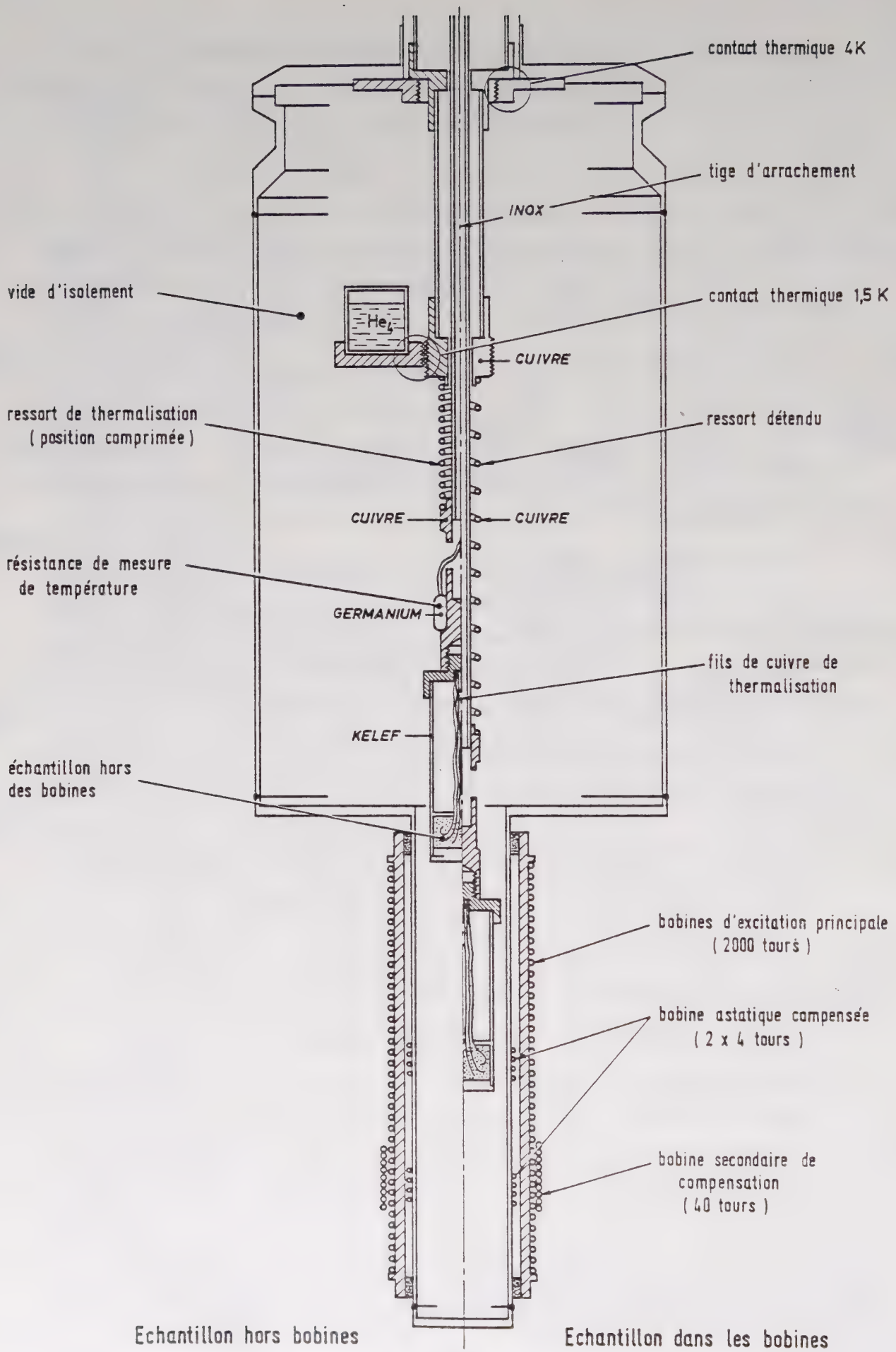


Fig. 45_ VUE EN COUPE DE L'ENCEINTE EXPERIMENTALE

Initialement ces deux pièces étaient des filetages en cuivre. La présence de ces deux filetages a entrainé des problèmes d'alignement des filets des deux écrous de thermalisation. Dans la dernière version le contact à 4,2K a donc été remplacé par un méplat en cuivre.

Ces deux pièces, mises à froid par les contacts solides, sont en contact thermique avec une tige intérieure coulissante. Le contact thermique est assuré, malgré le coulissement, par des ressorts en fils de cuivre assez épais pour diminuer l'impédance thermique. Le premier ressort est chargé de thermaliser le haut de la tige porte-échantillon intérieure. Le ressort inférieur est soudé à l'étain sur une pièce en cuivre qui porte effectivement l'échantillon à étudier.

Le détail de cette dernière pièce montre qu'elle est creuse et contient une résistance de mesure au germanium. Sur l'extérieur de cette pièce est bobinée une chauferette électrique, qui permettra de faire varier la température entre 1,5K et 70K environ.

A l'extrémité de cette pièce en cuivre, on trouve un échantillon, contenu soit dans un tube tout en cuivre pour les mesures continues, soit en matière plastique pour les mesures alternatives.

Les parties en cuivre des porte-échantillons continus ont été sciées suivant une génératrice pour limiter l'importance de courants Foucanlt éventuels. Dans les porte-échantillons plastiques des fils de cuivre très fins isolés électriquement ramènent le froid, in fine, à l'échantillon.

Ces échantillons sont des poudres fines, mélangées à de la graisse à vide siliconée, pour former un mélange compact. On additionne éventuellement de la poudre de cuivre pour améliorer la thermalisation de l'échantillon. Le pourcentage de poudre dans le mélange a varié de 50 à 70%.

Le volume occupé est cylindrique :

- mesures continues : ϕ = 4,5 mm et h = 10 mm,
- mesures alternatives : ϕ = 5 mm et h = 12 mm.

Les masses d'échantillons utilisées sont restées dans une fourchette assez étroite atour de 200 mg.

La tige intérieure est donc coulissante ; son débattement a varié de 60 à 130 mm suivant les versions. Ce débattement permet de sortir correctement l'échantillon de la bobine détectrice pour faire des mesures par arrachement.

De plus de système permet aussi de sortir de l'échantillon de la bobine de champ. Ceci permet de le refroidir en champ presque nul et de maitriser l'influence de ce paramètre sur sa susceptibilité.

La possibilité de faire des mesures par arrachement, associé aux mesures en montée de champ, nous a permis ainsi d'évaluer le champ résiduel présent dans l'appareil. Elle nous a permis aussi de mesurer des aimantations rémanentes. On précisera ces points importants dans le chapitre consacré à l'acquisition des mesures.

La commodité d'emploi de ce cryostat vient d'une part de la rapidité de changement d'échantillon : Il suffit de 5mn pour extraire un échantillon à l'air libre. La thermalisation de l'échantillon suivant demande de 30 à 90 mn, suivant la consommation d'Helium que l'on peut se permettre.

C'est ce raffinement qui nous a permis de passer un grand nombre d'échantillons dans un lapse de temps relativement restreint. Ceci fut acquis au prix de la mise au point des contacts thermiques solides à froid.

La commodité d'emploi vient aussi du pilotage par un calculateur. Cette caractéristique est décrite plus loin.

II) Fluxmètre quantique à effet Josephson

Le magnétomètre utilise les propriétés d'un dispositif Josephson inséré dans un anneau supraconducteur en Niobium.

Il est prouvé que, dans un anneau supraconducteur, le flux du champ magnétique varie de façon discontinue, par quantum de flux. Ce quantum est très faible :

$$\Phi_o = 2,07 \ 10^{-7} \ G = 2.07 \ 10^{-15} \ Wb$$

La présence d'une jonction Josephson, ou plus exactement d'un contact faible permet de déceler facilement le passe d'un quantum de flux. Les

dispositifs les plus performants ont une sensibilité de l'ordre du $1000^{ème}$ de ce quantum.

Plusieurs dispositifs sont applicables :

* Soit des couches d'oxydes

* Des contacts faibles à vis

* des micro-ponts : type

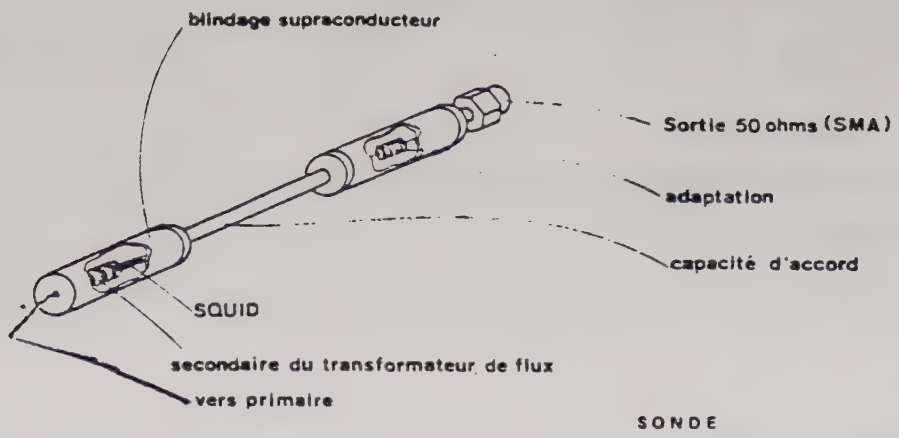
C'est ce dernier dispositif que l'on exploite.

Ce SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) a été élaboré par le LETI de Grenoble (CEN.G). Il est constitué par un anneau supraconducteur en Niobium, déposé par evaporation sous vide sur une tige de quartz de 2mm de diamètre.

Cet anneau est interrompu suivant une génératrice et on réalise un micropont de 400 Å d'épaisseur sur cette coupure. Les caractéristiques de ce pont sont ajustées par passage de pulses Haute fréquence. On le photomasque pour le protéger.

Le but est donc de détecter la transition de ce contact faible lors du passage d'un quantum de flux dans l'anneau. On ne peut pas mesurer directement la tension aux bornes du contact qui est court-circuité par l'anneau. On mesure donc en alternatif à une fréquence aussi élevée que possible pour augmenter le rapport des Impédances. On couple alors ce SQUID avec un circuit résonant LC parcouru par un courant VHF. La mesure de l'Impédance de ce circuit donnera l'absorption due à la transition du contact faible. On montre que le signal recueilli, en première approche, est proportionnel à la fréquence de mesure. Cette fréquence est cependant limité par les probèmes d'accord des circuits et par les limitations des composants électroniques.

La fréquence retenue est de 350 MHz, valeur élevée pour un SQUID, que l'on trouve plus souvent à une centaine de MHz.



SONDE

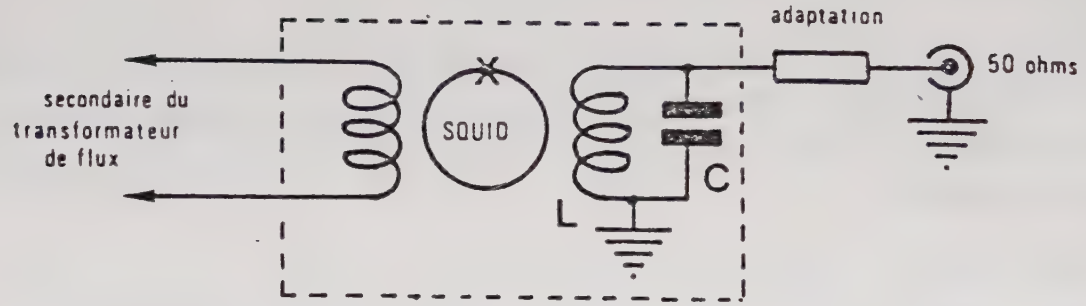


SCHÉMA DE LA SONDE

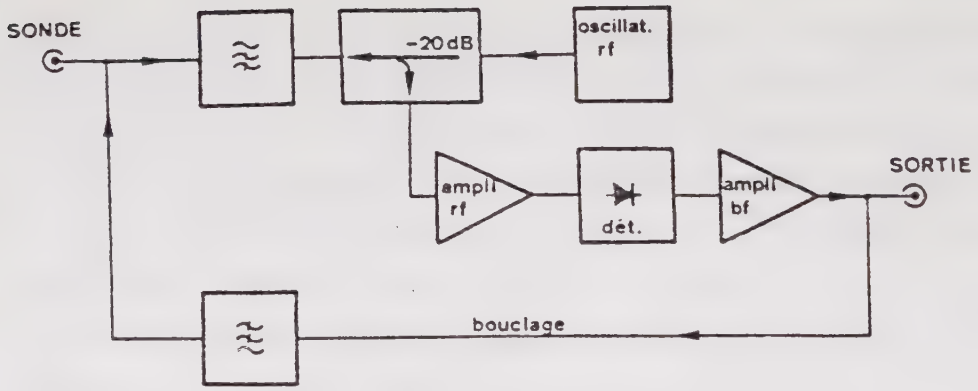
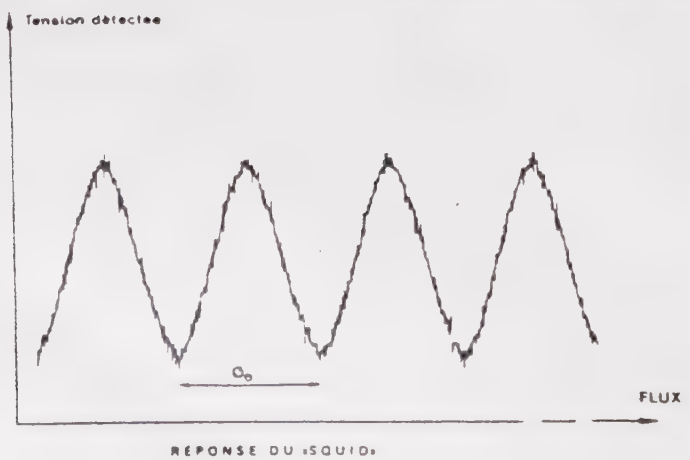


Figure 46 : SCHEMA SYNOPTIQUE DU MAGNETOMETRE



REPONSE DU «SQUID»

Diagramme synoptique :

Qu'elle est l'électronique utilisée ?

Un oscillateur, piloté par une tension variable pour décaler sa fréquence, excite le circuit résonant. Un coupleur anti-retour le protège. Le signal réfléchi est amplifié, puis détecté : On regarde soit pas une détection d'amplitude, soit par une détection de phase. Le signal est, en fait, modulé par une basse fréquence de 30 KHz qui permet une détection synchrone ; celle-ci améliore le rapport signal/bruit. A la sortie de cette dernière détection, nous disposons d'une tension proportionnelle à la variation de flux subie par le SQUID. On intègre cette tension et on la renvoie pour contre-réactionner le SQUID. Celui-ci va alors travailler à flux constant.

La réponse est mesurée par le courant de contre-réaction.

La configuration de départ du LETI a révélé un certain nombre de faiblesses au niveau de la partie Basse-fréquence et de sa détection synchrone. Celle-ci, en effet, détériorait le signal au lieu de le détacher du bruit de fond.

On a donc conservé la partie Haute fréquence (oscillateur et détection de phase) qui n'a pas été mise en cause. La détection synchrone et l'integration ont été confiées à des appareils extérieurs. Cette modification a permis de faire varier la fréquence de modulation, la sensibilité d'entrée du détecteur et la constante de temps de l'Intégrateur. Cette dernière caractéristique détermine la bande passante de l'appareil et sa dynamique : deux facteurs très importants pour les mesures alternatives.

La détection synchrone est une P.A.R. ; qui travaille à 30 KHz environ ; la sensibilité à varié de 0,5 mV à 5 mV. Le signal amplifié attaque un intégrateur dont la constante de temps peut être réglé de 1/1000 s à 10 s par décade.

Les constantes de temps longues sont reservées au mesures continues, les rapides aux mesures alternatives. Le circuit de contre-reaction ne s'est que très rarement bouclé de façon stable sur une constante de 1/1000 s. La bande passante a donc été limité à une centaine de Hz.

Après la bande passante, l'une des caractéristiques importante du magnétomètre est sa sensibilité en flux. Celle-ci va déterminer, en fonction du signal de l'échantillon, le champ excitateur qu'il faudra appliquer pour faire la mesure correctement. Ce champ est important dans l'étude des verres de spins, où la susceptibilité mesurée dépend fortement du champ.

La sensibilité d'un tel appareil est en principe de l'ordre du millième de quantum de flux. Des mesures de Grenoble donne une sensibilité en champ meilleur que 10^{-14}T. Qu'en est-il expérimentalement ? Des nombreux facteurs interviennent pour réduire cette fonction d'appareil intrinsèque.

Deux systèmes de détection ont été utilisé pour amener au SQUID le flux à mesurer.

* Le premier est une simple bobine de spires de fil supraconducteur en alliage de Niobium relié par des contacts supraconducteurs (rondelle de Niobium) à une bobine de 10 spires qui entoure le SQUID. Ceci forme un transformateur de flux continu qui permet, en principe, d'adapter le flux à mesurer aux possibilités du fluxmètre. On positionne l'échantillon dans la première bobine, qui captera donc le flux de celui-ci ainsi que le flux du champ excitateur.

* Le deuxième système permet de s'affranchir du flux constant dû au champ. On a monté un ensemble de deux bobines identiques de 4 spires dites astatiques, i.e. tournant en sens inverse. L'une verra l'échantillon et le champ excitateur, l'autre ne sera soumise qu'au champ excitateur. Ceci suppose un champ excitateur uniforme et une parfaite identité géométrique des deux bobines.

Sensibilité de l'appareil :

* Sur le système non compensé, nous avons constaté une sensibilité de :

$$S = 3.476 \quad 10^{-4} \text{ G/VOLT}$$

Le bruit étant inférieur à 1 mV : Ceci correspond à une sensibilité en champ de l'ordre de 10^{-7} G et en flux de l'ordre de Φ_o. Elle est donc mille fois plus faible que la sensibilité à vide ; la différence vient

de l'appareillage extérieur au SQUID : Bruit du champ, défaut d'adaptation et bruit du transformateur de flux.

* Sur le système compensé : On s'attend à une atténuation de la sensibilité en champ et par soustraction, une diminution du bruit. Il existe cependant un défaut de compensation et une sensibilité résiduelle de :

$$S' = 1.518 \quad 10^{-5} \quad G/VOLT$$

Le rapport de ces deux grandeurs monter que les deux bobines du gradiomètre compensent le signal du champ à 2,3 %.

Vu les caractéristiques géométriques des bobines (4 spires $\phi = 10mm$), on ne peut pas espérer mieux. De plus la bobine de l'échantillon est placé au centre du solenoide excitateur pour bénéficier du champ le plus homogène possible dans l'espace. La bobine compensatrice est placée 2,5 cm plus bas ; à cette distance on a vérifié que le signal envoyé par l'échantillon est parfaitement négligeable.

Pour compenser la différence de champ vus par les deux bobines de détection, nous avons bobinés au voisinage de la deuxième une bobine secondaire de 40 tours de fils supraconducteurs, que l'on fera parcourir par un courant proportionnel au courant d'excitation primaire. Elle permet ainsi d'annuler la sensibilité au champ, dans les limites du bruit du SQUID.

Ceci sera indispensable pour les mesures alternatives.

Le montage gradiomètre permet aussi une spectaculaire diminution du bruit apporté au fluxmètre et permet d'augmenter la sensibilité effective pour l'échantillon. Il faut dire cependant que cette très grande sensibilité fut parfois très génante ; ex. pour mesurer les composés ferromagnétiques.

III) Excitation magnétique

a) Mesures de susceptibilités continues

On dispose pour exciter l'échantillon d'une bobine supraconductrice de 2300 tours de fils multibrins (60) en alliage de Niobium, enroulés sur un mandium de diamètre ϕ = 16 mm et sur une hauteur de 10 cm. Ces caractéristiques, bien supérieures à celles de l'échantillon (ϕ=5mm, h=10mm),

sont nécessaires pour avoir un champ uniforme. On a calculé le rapport champ/courant de la bobine : 289,9 G/A.

Les champs appliqués seront de l'ordre de 0,3G et les courants de 1 mA. Ces courants sont délivrés par une alimentation de courant, ce qui assure une certaine stabilité de champ. La première version de la bobine comportait un "shunt" supraconducteur pour éventuellement faire un circuit supraconducteur fermé, ce qui est le gage d'une meilleur stabilité en champ. Les problèmes liés aux variations provoquées de champ (mesures alternatives, relaxation des rémanences) ont amené à débrayer le shunt supra. Ce shunt débrayable ne servira en fait que très rarement.

Un problème particulièrement génant pour les expériences en continu fut l'imprécision sur le champ continu vu par l'échantillon.

En effet les champs continus appliqués sont plus faibles que la composante verticale du champ terrestre ($\sim$ 500 mG). En fait le cryostat est protégé par un blindage en alliage de très haute permitivité magnétique (μ métal) qui canalise les lignes de champs et écrante le champ terrestre. Pour stabiliser le champ résiduel que laisse passer ce blindage nous avons placé à l'intérieur du dewar des blindages supraconducteurs, d'abord en cuivre étamé puis en plomb vu l'innefficacité du premier. Ces blindages sont complétés, pour le squid, par son capot en plomb.

Ce champ résiduel a pu être évalué en étudiant un composé paramagnétique d'étalonnage, dans notre cas l'alum potassique de chrome. Ce champ résiduel a fluctué au cours du temps. Ce n'est pas étonnant si on considère qu'il doit être du en partie aux bobines productrices de fort champ des étages inférieurs du batiment.

Une évaluation maximale de ce champ le donne toujours inférieur à 20 mG, et le plus souvent de l'ordre du milligauss. Ce résultat a été controlé par une mesure directe à l'aide d'un magnétomètre à couche mince.

L'imprécision sur le champ reste cependant importante. Pour s'en affranchir, il aurait fallu pouvoir appliquer des champs plus élevés. Mais cela aurait risqué de perturber le comportement des échantillons.

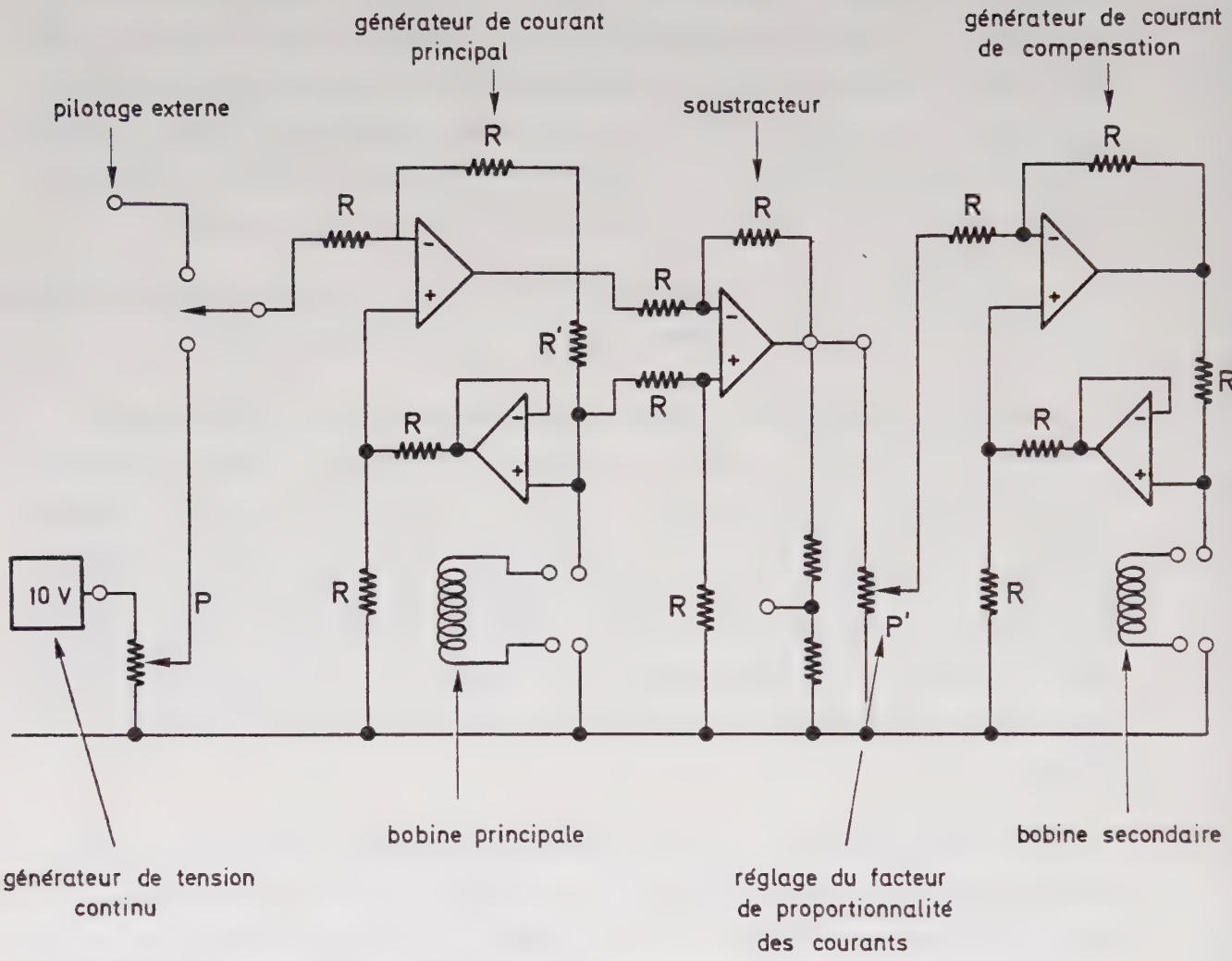


Figure 47 : Schéma électronique du double générateur de courant

De plus des problèmes de bruit dans le fluxmètre ont limité nos tentatives dans ce sens. On a donc préféré garder cette imprécision sur la valeur absolue du champ et donc de la susceptibilité.

Pour tenter de la réduire, on s'est servi des mesures alternatives. Ces dernières ne sont pas sensibles au champ résiduel dans la mesure où il reste faible.

b) Mesures alternatives

Les mesures alternatives furent exclusivement effectuées avec le gradiomètre et l'alimentation double donnant deux courants proportionnels l'un à l'autre.

Ces deux courants servent à alimenter la bobine principale et la bobine de compensation ; en réglant le facteur de proportionnalité, on annule la sensibilité au champ excitateur ; le seul signal mesuré est le signal de l'échantillon.

Cette alimentation de courant est pilotée par l'oscillateur de référence d'une détection synchrone.

Cette détection synchrone servira de voltmètre alternatif. Elle mesurera aussi bien les composantes en phase et en quadrature de phases du signal ; Le signal mesuré est toujours le courant de contre réaction du Squid. On le mesure à la sortie de l'intégrateur. Cet intégrateur sera utilisé avec une constante de temps de 1/100 s généralement ou éventuellement de 1/10 s pour les fréquences très faibles (1,7 Hz).

Les courants et les champs alternatifs d'excitation sont faibles :

typiquement $I = 1\ \mu A$, $H = 0{,}3$ mG

Soit des valeurs dix fois plus faibles que les mesures continues.

Les tensions alternatives détectées ont varié suivant les échantillons. L'adaptation a été réalisé grâce au préampli à gain réglable de la détection synchrone dont les sensibilités s'échelonnent de 100 µV à 500 mV : Ceci a été amplement suffisant : Le Squid refusera de fonctionner avec une excitation alternative supérieure à 500 mV et son bruit sera toujours supérieur à 200 µV.

Le problème des mesures alternatives a été de régler la phase de référence de la détection synchrone.

Elle a généralement été réglée sur le courant principal. Une autre méthode a été utilisée en prenant le signal du Squid quand l'échantillon est absent des bobines et que le système est décompensé. Ceci permet de tenir compte des déphasages faibles (parois métalliques) qui décalent la réponse par rapport à l'excitation. Ces déphasages ont toujours été faibles (2 à 3°).

Ce réglage sera crucial pour les mesures des composantes hors phase ; en effet un déphasage, même faible entraine un mélange des deux composantes χ' et χ''.

De plus vu le rapport entre ces deux composantes des problèmes de sensibilité de la détection interviennent. Celle ci ne doit pas être trop faible pour mesurer correctement le signal χ'' en quadrature. Et elle ne doit pas être trop élevée pour ne pas saturer le préampli d'entrée par la composante χ' en phase.

Une autre méthode a donc été utilisée pour régler la phase. On annule le signal χ'' en quadrature à haute température, en postulant que dans ces régions l'échantillon n'absorbe pas aux fréquence de mesures utilisées. Cette méthode permet de s'affranchir d'un éventuel mélange avec la composante en phase χ', qui reste relativement importante.

On s'affranchit aussi, de l'absorption très faible dues au porte échantillon.

Cette absorption, indépendante de la température, nous empèchera cependant de mesurer correctement les signaux en quadrature trops faibles dans les échantillons très dilués ou dans la série du spinelle antiferromagnétique.

B. ACQUISITION DES DONNES

I) Interfaçage des mesureurs

Pour avoir automatiser les expériences, deux appareils ont été interfacés sur un calculateur Hewlett Packard, qui se chargera de l'acquisition des données.

Le premier appareil est un voltmètre électronique Solarton qui mesure soit directement le signal de contre-réaction du fluxmètre, soit la partie alternative de ce signal pris à la sortie de la détection synchrone dans les mesures alternatives. Cette lecture donne un signal proportionnel à l'aimantation.

Le deuxième appareil est une régulation de température A.T.N.E. qui est branchée sur la sonde thermométrique. Au contraire du voltmètre où on se contente de lire le signal, dans le cas de la température on peut aussi bien afficher une valeur de consigne à la régulation que lire le signal d'erreur par rapport à cette valeur affichée. On peut donc faire varier la température et s'assurer qu'elle est stable lors des mesures.

Les valeurs de consigne de régulation doivent être affichées en résistances ; il faut donc donner au calculateur la loi de correspondance entre la résistance et la température de la sonde au Germanium. On doit connaitre aussi la loi inverse entre la température et la résistance si l'on veut faire varier uniformément la température.

Les lois utilisées sont des polynomes sur les logarithmes de R et de T.

Les premières lois découpaient l'intervalle de température en trois tranches :

1.5 K → 5 K 5 K → 20 K 20 K → 40 K

sur chacune était définie une loi polynomiale :

$$\text{Log } T = \sum_{0}^{4} a_n (\text{Log } R)^n$$

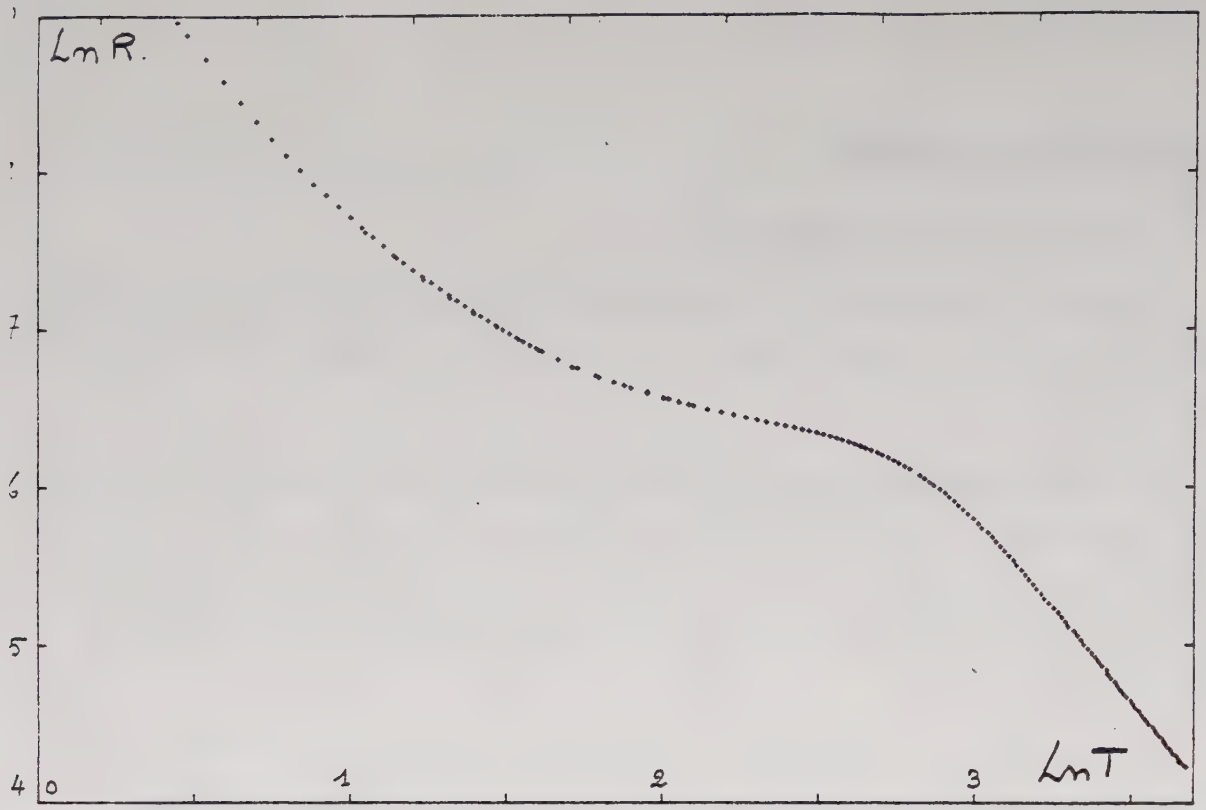


Figure 48 : *Variation de la resistance de mesure de température en fonction de la température . Echelles logarithmiques .*

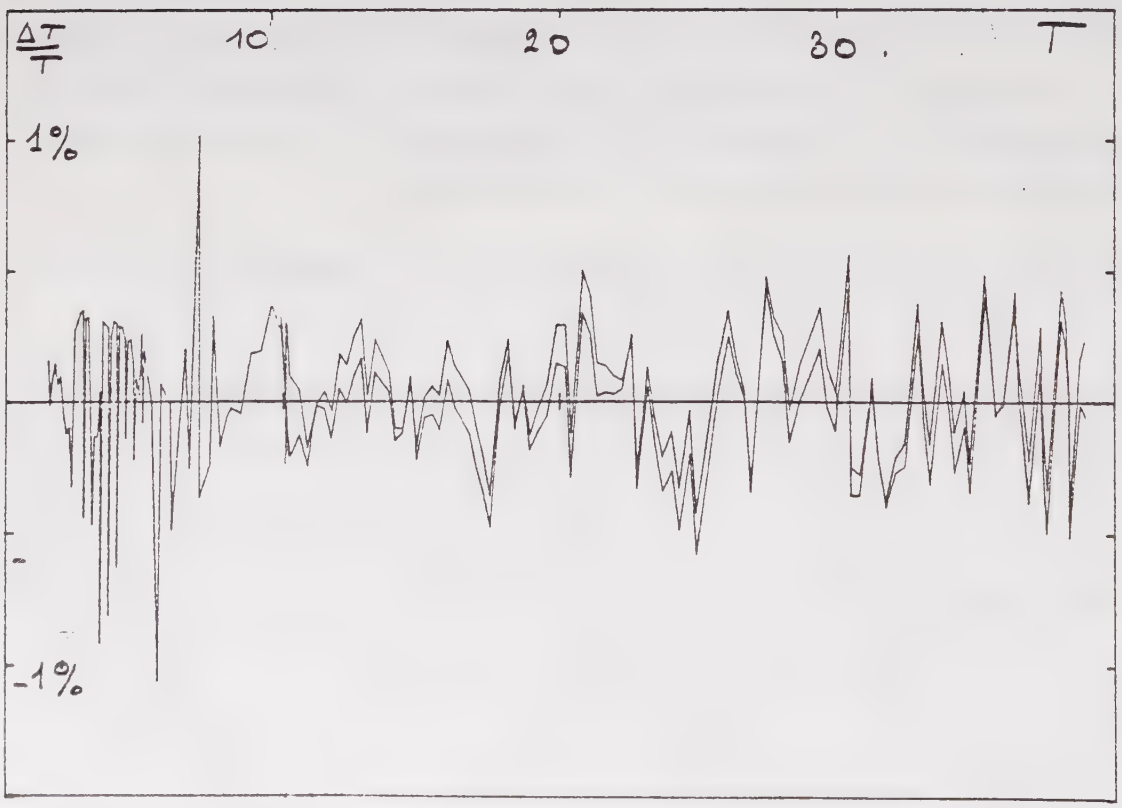


Figure 49 : Variation avec la température de l'ecart relatif entre la température calculée par les formules ajustées et la température vraie .

Pour inverser la loi, le calculateur résolvait en chaque point l'équation :

$$\Sigma a_n (\text{Log } R)^n - \text{Log } T = 0$$

pour trouver la résistance correspondant à la température demandée.

Des problèmes d'ajustement des courbes sont apparues au-dessus de 35K où la loi polynomiale sous estimait systématiquement la température réelle.

De plus nous avons constaté, à la longue, des déformations systématiques des courbes de susceptibilités aux alentours de 10K. Ceci était dû à un défaut d'étalonnage ou à un vieillissement de la sonde au Germanium. Il a fallu procédé à un réétalonnage de la sonde. On a utilisé pour ceci un corps paramagnétique qui suit une loi de Curie-Weiss.

Les points de basse température (1,5 → 5K) et de hautes températures (20K → 40K) ont permis de réétalonner la partie intermédiaire.

Les courbes faites avec l'étalonnage précédent ont été corrigées.

Des progrès dans les programmes d'ajustement des courbes par des lois polynomiales en logarithmes nous ont permis d'améliorier considérablement la précision des lois de correspondance log R ↔ Log T et de les prolonger, avec l'aide de l'étalonnage à l'alum de chrome, jusqu'à 70K.

Nous avons obtenu analytiquement les lois de variation :

$$\text{Log } T = \sum_0^4 a_n (\text{Log } R)^n$$

$$\text{Log } R = \sum_0^4 b_n (\text{Log } T)^n$$

Pour obtenir ces lois nous avons découpé les gammes de températures et de résistances en 4 parties entre 1,5 et 42K, et 7900 Ω à 64 Ω. Nous avons laissé, à part, la partie 40K → 70K. La précision est meilleure que 0,5% sauf sur la dernière gamme où la précision varie et tombe brutalement à partir de 68K.

Actuellement de nouveaux programmes d'ajustement de courbes vont nous permettre de résoudre ce problème et de diminuer le nombre de tranches qui servent à découper l'ensemble de la gamme. Ceci est important pour améliorer les performances du programme de manipulation et sa rapidité.

II) Acquisition des données

a) Programme de susceptibilité

Ce programme était, dans ces grandes lignes, déjà au point. Il est spécifique de l'utilisation d'une sonde étalonnée et d'un Squid.

Le principe de base est la mesure de variations d'aimantation avec la température. On balaie donc depuis les basses températures vers les hautes températures graduellement ; on suit au cours de l'échauffement la valeur de l'aimantation ou de la susceptibilité alternative de l'échantillon.

Ce balayage thermique se fait par sauts de températures ΔT assez faibles de 0,2 à 0,8K suivant les cas. Ces sauts sont faits en un certain nombre de pas n de $\frac{\Delta T}{n}$ chacun. Ceci présente un certain nombre d'avantages :

* Pour la régulation thermique, l'accroissement de température est beaucoup plus régulier et ceci limite les surchauffes et les délais de régulation : d'où des temps de mis en équilibre thermique plus courts.

* Pour la mesure de susceptibilité, après chaque pas de $\frac{\Delta T}{n}$ le calculateur procède à une évaluation grossière du signal de susceptibilité. S'il constate une variation trop importante par rapport au point précédent, il interrompt aussitôt le chauffage. Ceci permet de suivre le signal même dans les cas très pentus.

Après chaque incrément de température (interrompus ou non par le critère sur la susceptibilité) le calculateur attend pendant un certain Δt que l'échantillon se mettent en équilibre thermique et que son signal magnétique se stabilise. Ce temps d'attente à varié de 5 à 800 s. Il permet de voir la variation du signal magnétique sur un enregistreur ; on constate une variation rapide du à l'échauffement ; Ensuite si le signal varie, ceci prouve la présence de trainage de l'aimantation.

A la fin du temps d'attente, le calculateur moyenne le signal magnétique sur une trentaine de mesures du voltmètre. Il teste entre chaque mesure que la température est stable pendant la série. Cette mesure répétitive

permet de s'affranchir partiellement du bruit aléatoire du SQUID. Le test sur la température permet de s'assurer qu'elle ne dérive pas.

Après chaque mesure le calculateur pointe sur une table traçante le point de susceptibilité qu'il vient de prendre. Ceci permet de suivre en temps réel l'évolution de la température et du signal. La machine imprime aussi les données (temperature, signal) de chaque point. Ces points sont enregistrés au cours de la manipulation sur une cassette par groupe de 25.

Un dernier test interrompt le balayage de température quand celle-ci devient supérieure à un maximum T_{max}. Elle enregistre alors les derniers points et ordonne un retour à basse température.

Quand la température est redescendue, le calculateur fait une mesure de controle pour donner une évaluation de la dérive du fluxmètre lors du balayage. Ce contrôle ne sera valable que pour les échantillons sans mémoire magnétique, ou qui ont été cyclés thermiquement.

Après ce contrôle la machine effectue un nouveau balayage en température.

Tous les paramètres du programme sont accessibles encours d'expériences ; on peut ainsi optimiser, en fonction de la température et du signal, l'incrément de température ΔT, le nombre de pas n, le nombre de mesures, le temps d'attente.

Si l'on ne touche pas ces données, le balayage successifs permettent de mettre en évidence la reproductibilité des mesures et leur précision.

Généralement nous avons effectué des expériences diurnes pour vérifier le bon fonctionnement du programme et des appareils ; ceci permet de déterminer les valeurs des paramètres. Les manipulations ont ensuite été effectuées la nuit ; Ceci présente de nombreux avantages :

* Un facteur temps indéniable vu le grand nombre d'échantillons étudiés.

* Une réduction considérable du bruit vu par le magnétomètre.

Ces avantages ne sont exploitables que dans la mesure où le système entier d'automatisation est fiable ; cela a nécessité une réduction impor-

tante du bruit vu par les machines surtout en alternatif où la bande passante rend l'ensemble de l'électronique de contre-réaction du Squid vulnérable aux transitoires de toutes sortes : Secteur, champ magnétique et bruit mécanique autour du cryostat.

b) Programme de relaxation

Ce programme dérive du programme précédent. Nous avons éliminé le balayage en température pour étudier les variations isothermes de l'aimantation ou de l'aimantation rémanente. Le programme exécute donc une lecture périodique du signal du magnétomètre. Comme précédemment il trace la mesure de la susceptibilité sur un graphe, imprime les données de chaque point, ici le temps écoulé et le signal est enregistré sur une cassette pour des traitements ultérieurs.

On peut faire varier le nombre de lectures du signal et le temps d'attente entre chaque point. Ce temps est de 10 à 20s au début de l'expérience où les variations sont rapides. Puis on peut l'augmenter à 100 ou 400 s lorsque les variations diminuent. Le nombre de lectures est faible de 5 à 20 ; en effet lors de ces lectures l'horloge de la machine est déconnectée ; et donc le temps consacré à ces mesures n'est pas décompté. Il faut donc faire des corrections à partir du temps moyen d'une mesure (0,5 s) et ceci introduit des incertitudes sur la mesure du temps.

Le programme ne possède pas de test sur la température. On se contente de stabiliser au mieux la température avant le début de l'expérience ; celle-ci sera parfois limitée par l'autonomie de la cryogénie ou la stabilité de la régulation de température ; en effet des bruits aléatoires sauts du secteur lors de ces longues expériences perturbent parfois la régulation de température ce qui perturbe totalement la relaxation des aimantations rémanentes.

Les expériences sont faites typiquement sur des durées de 30 000s à 70 000s ; ce qui correspond à 10 h ou 20 h d'expériences ininterrompues.

Des expériences ont été faites sur un appareil classique sur des temps

doubles, de 2 à 3 jours, elles n'apportent pas grand-chose de plus.

La principale imprécision sur le signal lors de ces expériences vient d'une dérive éventuelle du fluxmètre. Cette dérive qui risque d'être notable lors de la variation du champ magnétique limite le temps minimal à partir duquel on peut suivre le signal à environ 30 s.

La dérive sur les temps longs a été controlé lors de la mesure de composé paramagnétique classique ; les expériences faites sur 12 h nous ont prouvé par leur reproductibilité que la dérive sur cette durée est inférieure au bruit du Squid. Au delà les fluctuations du niveau d'hélium (lors des mesures à des températures supérieures à 4K) risquent de perturber le point de fonctionnement du fluxmètre.

III) Traitement des résultats

a) Etalonnage du magnétomètre

Il a fallu étalonner les mesures du courant de contre-réaction en unités d'aimantation. Pour ceci nous avons mesuré l'aimantation d'un composé de référence : un sel d'Alum de chrome potassique. Ce composé a une susceptibilité magnétique qui suit une loi de Curie simple dans la gamme de température que l'on utilise. La constante de Curie est celle des ions chrome Cr^{3+} libres.

Ces mesures ont été faites, dans les mêmes conditions expérimentales que celles des composés étudiés :

* même porte-échantillon
* mêmes champs magnétiques tant en continu qu'en alternatif
* même programme de mesure.

Ces mesures ont été effectuées avec les deux montages du transformateur de flux branché sur le SQUID : soit boucles simples soit montage compensé. Elles nous ont permis de vérifier que les caractéristiques de la boucle de contre-réaction n'ont pas été modifiées par le changement de configuration. Ceci est dû à la parfaite identité géométrique des spires qui captent le flux de l'échantillon dans les deux montages. Les deux étalonnages trouvés sont identiques à mieux qu'un pourcent.

La constante de Curie des ions chromes est donnée par la formule :

$$C = \frac{\mu_B^2 \; g^2 \; S\,(S+1)}{3 \; k_B \; M}$$

μ_B : magnéton de Bohr

g : facteur de Landé pris égal à 2

$\mathcal{N}$: Nombre d'Avogadro

S : Spin de l'ion Cr^{3+} S = 3/2

M : Masse molaire de l'Alum utilisé.

Tous les résultats seront donnés dans le système CGS ; tout calcul fait on obtient :

$$C = 3.749 \; 10^{-3} \quad \text{Uem/g}$$

Les deux porte-échantillons utilisés soit pour les mesures continues soit pour les mesures alternatives ont des masses voisines.

53.9 mg m' = 53.18 mg

Ces masses sont légèrement inférieures à celles utilisées pour les composés (de 150 à 250 mg).

Les signaux d'étalonnage sont de l'ordre de 2V à basse température ; ce qui est très largement supérieur au bruit de l'ordre de millivolt.

Nous avons obtenu la correspondance suivante

$$1 \text{ Volt} \rightarrow 1.48327 \; 10^{-5} \text{ Uem}$$

Les aimantations détectables les plus faibles sont donc de l'ordre de 10^{-8} uem. Il faut plutôt parler ici de variations d'aimantations.

Cette grande sensibilité, appréciable pour les composés très dilués, sera une gène pour les composés ferromagnétiques.

b) Traitement des résultats

Cet étalonnage nous a permis de transcrire nos résultats en unités d'aimantation. Pour remonter à la susceptibilité, il faut une estimation précise du champ vu par l'échantillon. La procédure est différente pour les mesures alternatives et continues.

Mesures alternatives : Aucun problème ne se pose ; le courant d'excitation principal est délivré par une détection synchrone qui se charge de le mesurer.

Après calibration de l'appareil à la fréquence utilisée, les mesures sont garanties à 1%. En fait nous avons constaté une légère différence de valeur entre les signaux pris en phase ou en opposition de phase. Par la suite nous nous sommes cantonné dans le quadrant de phase où est effectué la calibration.

Ces mesures sont totalement insensibles au champ continu résiduel et leur reproductibilité est parfaite. Celle-ci a été éprouvé sur de nombreuses manipulations avec des champs variant de 0,1 mG à 15 mG.

Mesures continues : Le problème dépendra du montage de mesure utilisé.

Dans le cas de la boucle simple des premières expériences : le programme ne donne que les variations de l'aimantation avec la température. Pour connaitre l'aimantation, on mesure par arrachement, la valeur de l'aimantation pour quelques températures ; ceci permet de référencier les variations mesurées.

Cette méthode n'est applicable que si le signal n'est pas trop important. Sinon la mesure est perturbée par les réinitialisations de l'intégrateur du SQUID. Plus le signal est grand, plus nombreuses sont les remises à zéro et plus la mesure est imprécise. Par exemple, le porte-échantillon standard impose par son facteur de champ démagnétisant une limite à l'aimantation dans un champ donné ; avec H = 0,3G cette aimantation correspond à un signal de 300 à 400 V soit de 60 à 80 R.A.Z. C'est beaucoup trop.

De plus ce montage ne donne aucune indication sur le champ résiduel présent dans le cryostat.

Dans le cas du montage astatique :

Ce montage permet de s'affranchir totalement du signal dû au champ excitateur. Il nécessite le réglage du courant de compensation qui sert à égaler au mieux les champs vus par les deux bobines.

Ce réglage peut se faire en alternatif et être affiné avec la détection synchrome. Il varie peu d'une série d'expérience à la suivante.

On effectue alors des mesures par arrachement soit en présence du champ excitateur soit uniquement avec le champ résiduel. Ceci permet d'évaluer le champ résiduel et de constater s'il s'ajoute ou s'il se retranche au champ appliqué.

Cette détermination du champ total vu par l'échantillon permet de comparer les mesures continues et alternatives. L'évaluation du champ résiduel permet aussi de faire des expériences en champ nul en le compensant par un champ appliqué opposé. C'est ainsi que seront faites les dernières mesures de relaxation, le champ résiduel avait en effet une valeur anormalement élevée de 27 mG qui aurait pu perturber les relaxations.

Les susceptibilités seront données soit en Uem/cm^3. Pour ceci on divise l'aimantation par le champ, par la masse d'échantillon utilisé et on multiplie par la densité de l'échantillon :

$$\chi = \frac{M * d}{H * m}$$

Pour calculer la densité on utilise le paramètre de maille qui varie linéairement avec la concentration.

Les résultats sont aussi donnés par mole d'ions chrome. Il suffit de calculer la densité par mole d'ions présents dans le composé et d'appliquer la formule précédente avec cette nouvelle densité. Ces derniers résultats nous ont permis d'étudier les lois de Curie Weiss au dessus de Tg et de les comparer aux caractéristiques des ions Cr^{3+} libres. Dans le spinelle antiferromagnétique dilué les résultats par mole d'ion chrome donnent une idée plus parlante de la polarisabilité des ions chrome.

REFERENCES METHODE EXPERIMENTALE

sur les squids :

D. Duret, P. Bernard et D. Zenati, Rev. of Sci. Instrum. Vol.46, 4, p.474 (1975)

D. Pascal et M. Sauzade, Journal of Appl. Phys. (1974) 45 p.3085

E.J. Cukausakas et al., Rev. Sci. Instrum. (1974) 45 p.1

R.P. Giffard et al., Principles and methods of low frequency electric and magnetic measurements ; J. of Low Temp. Phys. (1972) 6 p.533

J. Clarke et al., J. of Low Temp. Phys. (1979) 37 p.405

CHAPITRE 4

PRESENTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

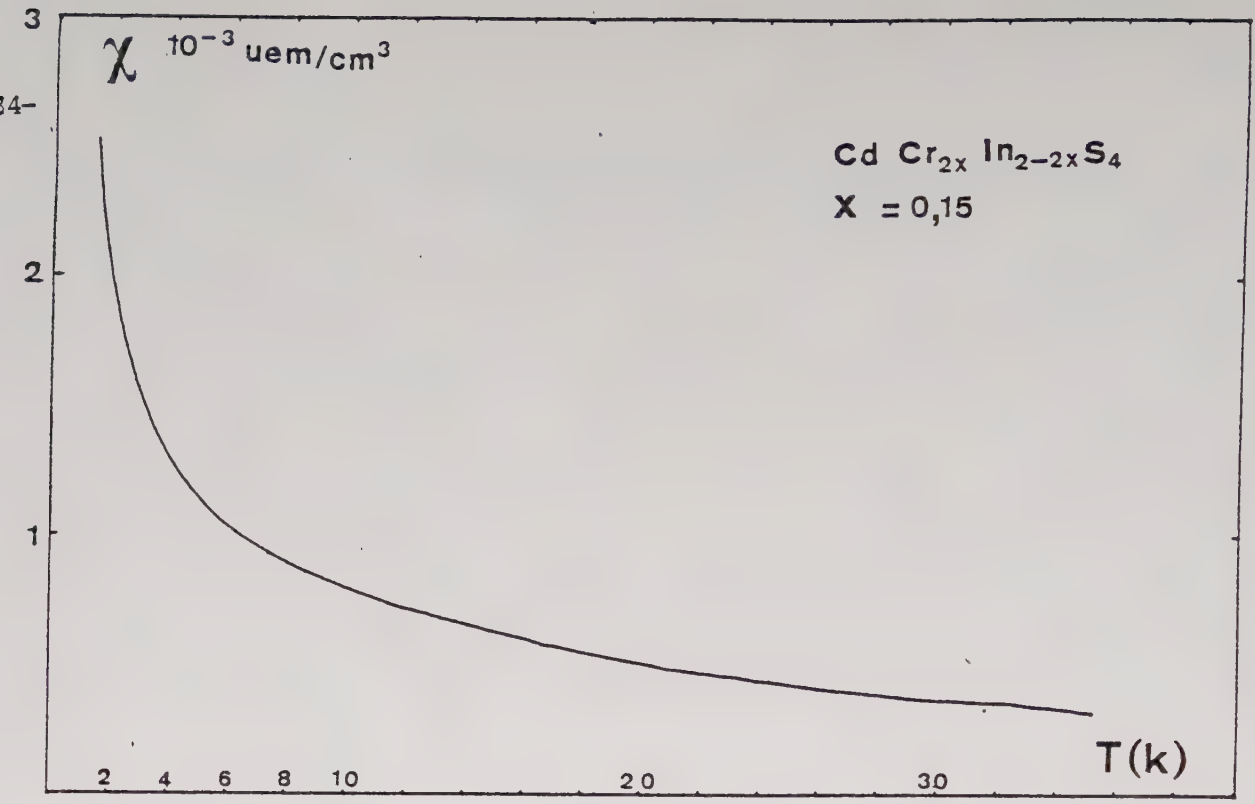


Figure 50 : variation en fonction de la température de la susceptibilité du composé au Cadmium dilué à 15 % .

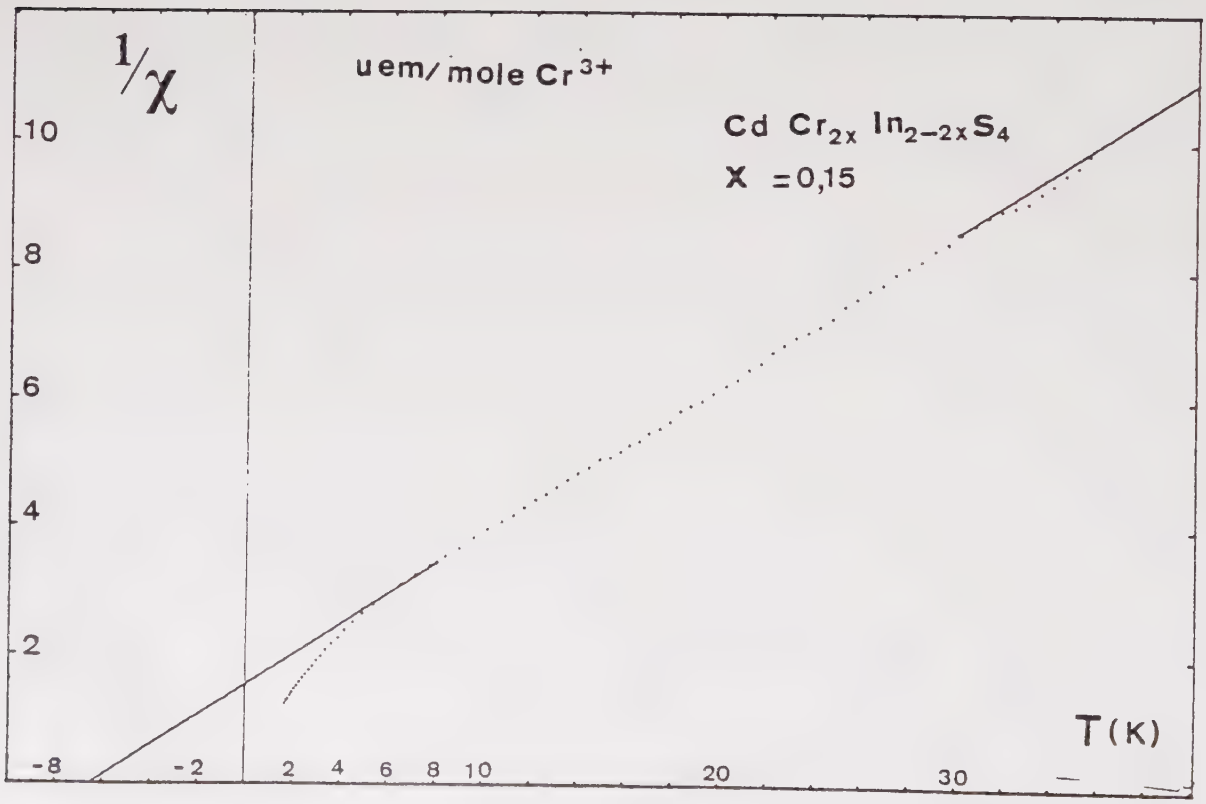


Figure 51 : variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité du composé au Cadmium dilué à 15 % . La droite en trait plein montre l'extrapolation linéaire qui permet de determiner la température de Curie et la constante C de la même loi .

A. SUSCEPTIBILITES CONTINUES

I. Système $Cd\ Cr_2\ S_4$ - $Cd\ In_2\ S_4$:

1) Concentrations très faibles

Nous avons étudiée ce système à partir d'une concentration en atomes de chrome de 15% soit

$$Cd\ Cr_{0.3}\ In_{1.7}\ S_4$$

Dans la gamme de température étudiée, soit 1,5K à 40K la susceptibilité varie de façon monotone et décroit continûment. On ne constate aucun accident, ni irreversibilité des mesures.

Si l'on porte l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, on observe une variation linéaire. On peut rendre compte de cette variation par une loi de Curie-Weiss de la forme :

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

On obtient pour C et θ les valeurs suivantes :

$$C = 4.255 \quad \text{Uem/Mole } Cr^{3+} \quad K$$

$$\Theta = -\ 6.6 \quad K$$

La constante C est à comparer à la constante des ions libres C_o que l'on observe dans la loi de Curie-Weiss suivie à haute température (T > 150K)

$$C_o = 1.875 \quad \text{Uem/Mole } Cr^{3+} \quad K$$

La température θ met en évidence des interactions faibles et antiferromagnétiques.

Ces résultats seront discutés à la fin de ce paragraphe avec ceux des composés plus concentrés.

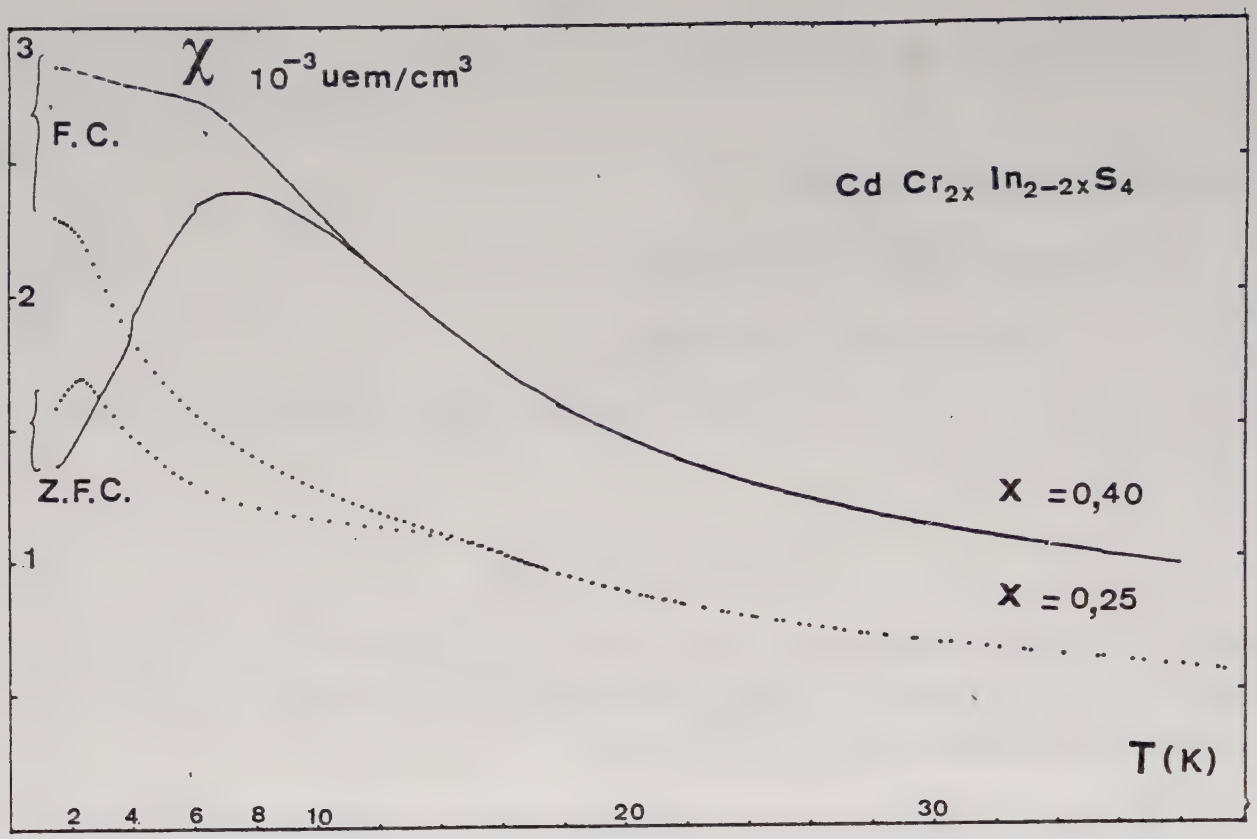


Figure 52 : Variation en fonction de la température de la susceptibilité des composés dilués à 25 % (points) et à 40 % (traits continus) dans le cas d'expériences "Z.F.C. " et " F.C." .

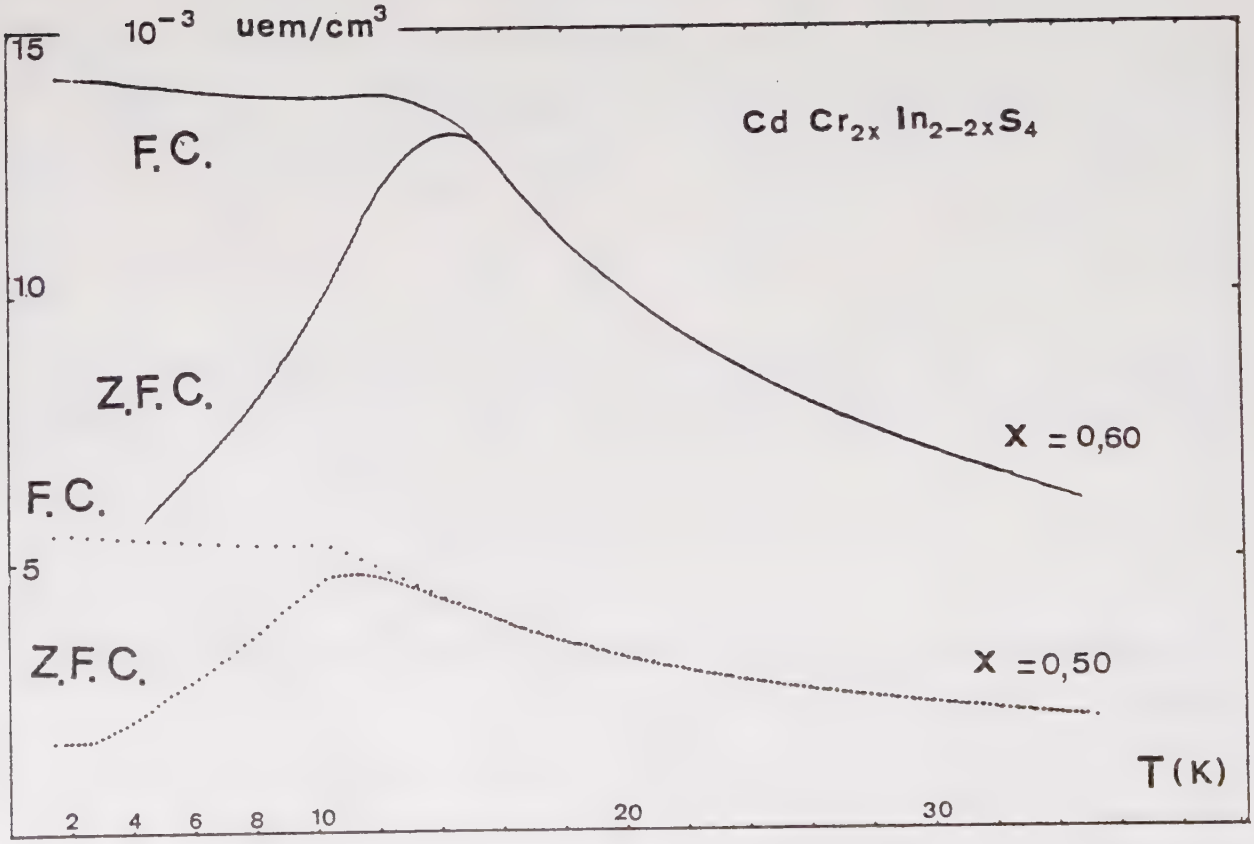


Figure 53: Variation en fonction de la température de la susceptibilité des composés dilués à 50 % (points) et à 60 % (traits continus) dans le cas d'expériences " Z.F.C. " et " F.C. " .

Nous retiendrons simplement que dans la gamme de température étudiée, le composé à 15% d'atome magnétique ne présente aucun accident dans sa susceptibilité continue.

2) Concentrations intermédiaires : 25 à 85% d'atomes de chrome

Mis à part le composé à 25% d'atome magnétique tous les composé de cette gamme de concentration ont présenté un comportement similaire à celui des verres de spins.

Courbes "Z.F.C."

Les courbes Z.F.C. présente un maximum franc ; il devient de plus pointu à mesure que la concentration augmente.

Ces courbes sont caractérisées par des phénomènes de trainage pour les basses températures. Le temps entre deux mesures est donc un paramètre important. En règle général les mesures ont été effectuées avec des temps caractéristiques de 3 à 10 s les vitesses de balayage sont assez rapides :

$$V = 0.04 \text{ K/s}$$

et le maximum est atteint en moins de 6 mn dans la plupart des cas. Si ces paramètres ne varient pas, les courbes sont reproductibles à 1% près. Nous avons fait varié sur l'un des composé (40%) le temps d'attente entre 4s et 800s ; on observe un déplacement vers le haut de la courbe de susceptibilité dû au trainage. Dans cette gamme de temps, la position en température du maximum ne varie pas. L'augmentation de la susceptibilité est de l'ordre de 1% de la valeur totale.

Courbes "F.C."

Les courbes F.C. présentent à basse température un plateau ; la susceptibilité se sature à une valeur finie.

L'étude de ces deux séries de courbes permet de définir un certain nombre de grandeurs et d'étudier leurs variations en fonction de la concentration.

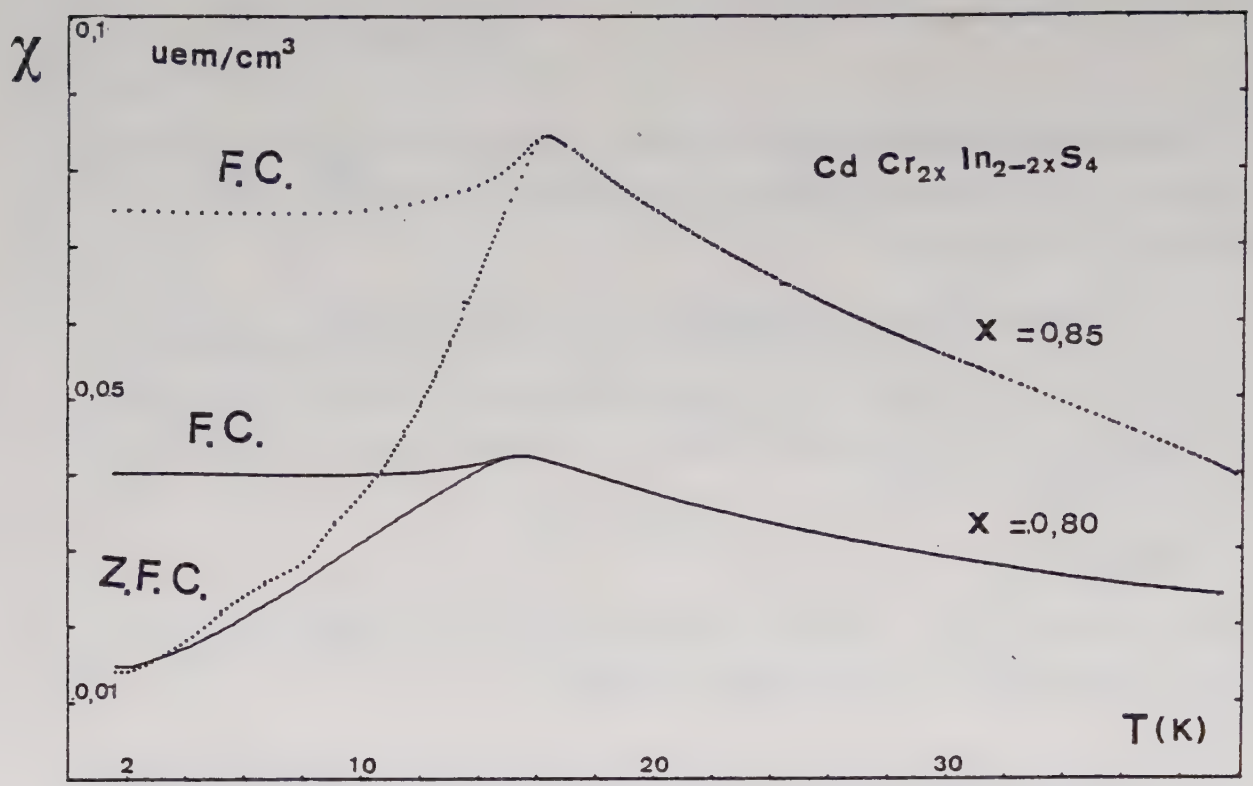


Figure -54 : Variation en fonction de la température de la susceptibilité des composés de concentration 85 (points) et 80 % (traits continus) dnas le cas d'experiences "Z.F.C." et "F.C." .

* Température T_g :

La première valeur à noter est la température T_g correspondant au maximum de la courbe "Z.F.C."

* Température T_i :

Une deuxième température remarquable est celle qui correspond à la réunion des courbes "Z.F.C." et "F.C.". Cette température T_i est intimement liée à l'apparition de l'irréversibilité de la susceptibilité continue.

Elle dépend du temps caractéristique avec lequel est faite la courbe "Z.F.C."

* Susceptibilité maximale : χ_{max} :

Une indication précieuse est donnée par la susceptibilité saturée à basse température des courbes "F.C.". Cette valeur χ_{max} varie fortement avec la concentration. Cette valeur ne dépend pas du temps de mesure : nous n'avons jamais observé de phénomènes de trainage dans les courbes "F.C.". Elles apparaissent thermodynamiquement stables dans la mesure où le composé ne subit pas à basse température de variation de champ appliqué.

* Loi de Curie-Weiss :

Comme dans le cas du composé très dilué, nous avons tracé l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température. On constate alors que, pour des températures élevées supérieures à T_g et T_i, la courbe présente une partie linéaire. Cette variation peut être représentée par une loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Ceci permet de définir une constante C et une température de Curie-Weiss θ. La constante C doit être comparée à la constante de la loi de Curie observée à haute température C_o. On définit alors le rapport n de ces deux constantes :

$$n = \frac{C}{C_o}$$

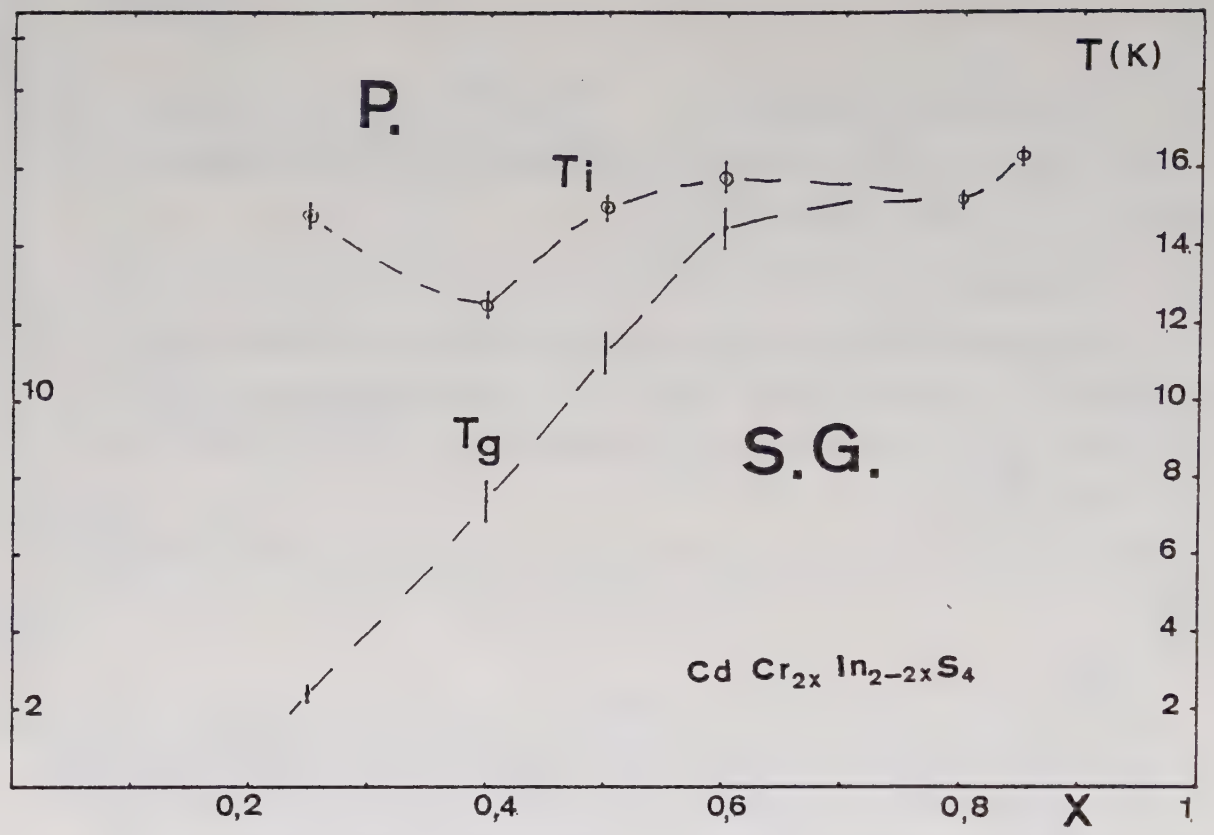


Figure 55 : Variation en fonction de la concentration des températures d'apparition de l'irreversibilité (T_i) et de la température de gel (T_g) définie comme la température du maximum de la suceptibilité" Z.F.C." .

Précisons maintenant les valeurs numériques de ces différentes grandeurs en fonction de la concentration :

Variation de T_g, T_i, et χ_{max} :

X	T_g (K)	T_i (K)	χ_{max} Uem/cm^3
.25	2,42 ± 0,2	14,8 ± 0,3	2,30 10^{-3}
.40	7,4 ± 0,5	12,5 ± 0,3	2,86 10^{-3}
.50	11,27 ± 0,5	15 ± 0,3	5,57 10^{-3}
.60	14,46 ± 0,5	15,75 ± 0,3	1,418 10^{-2}
.80	15,2 ± 0,2	15,2 ± 0,2	4,046 10^{-2}
.85	16,29 ± 0,2	16,29 ± 0,2	7,497 10^{-2}

Température T_g :

La température T_g varie continûment avec la concentration. Sa variation parait linéaire jusqu'à 60% d'atome magnétique ; elle s'extrapole à 0K pour une concentration légèrement inférieure à 20%. Ceci est cohérent avec l'absence de pic de susceptibilité observé dans le composé à 15%. Mais on ne peut exclure l'hypothèse d'un changement de régime aux alentours de cette concentration et la présence d'une phase verre de spins à très basse température (< 1,5K). Théoriquement cette température doit s'annuler à la concentration de percolations des voisins responsables de la frustration. Dans les spinelles cette notion est floue suivant que l'on considère les 6 seconds voisins vrais, les 12 troisièmes voisins ou 30 "seconds voisins" effectifs. En conséquence la concentration critique varie de 0,15 à 0,03.

La situation est cependant comparable au cas du $Eu_x\ Sr_{1-x}\ S$ où la phase verre de spins disparait à la concentration de percolation des seconds voisins au environ de 13% [2].

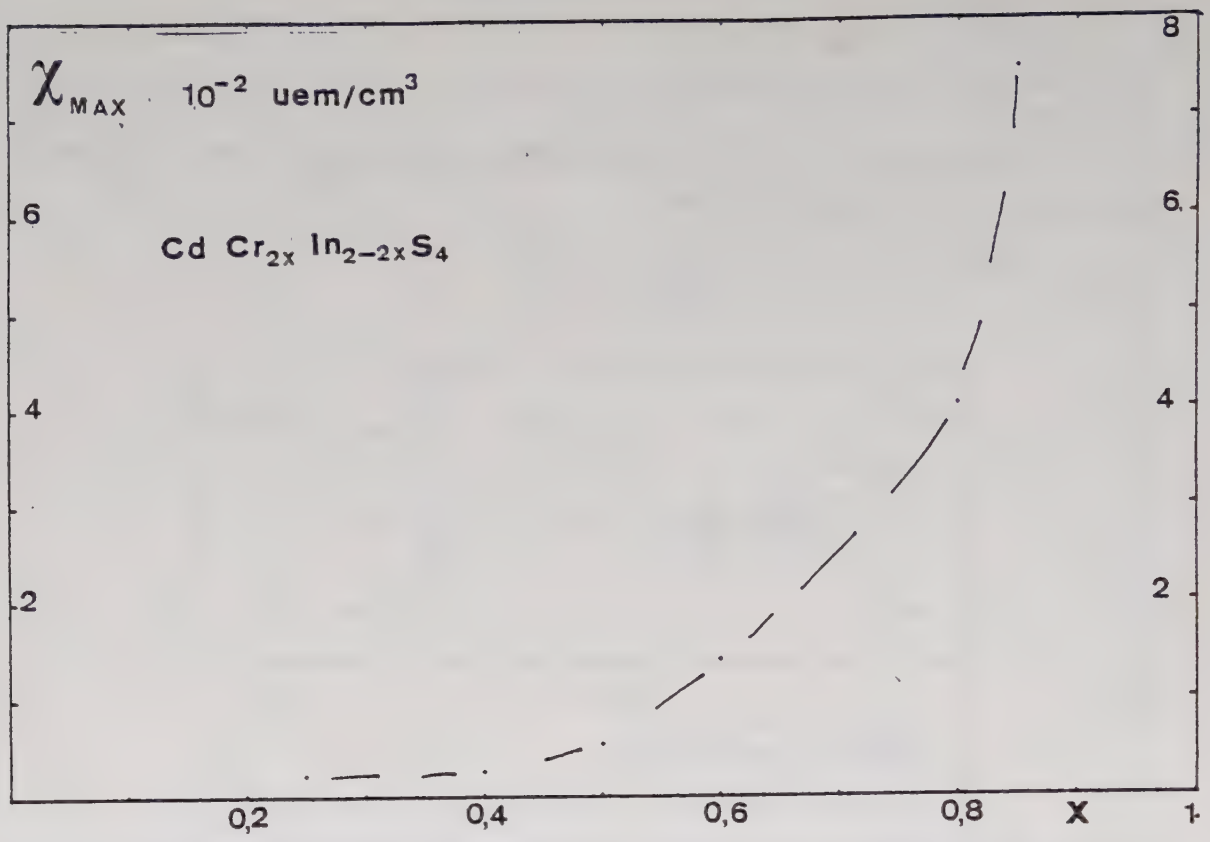


Figure 56: Variation en fonction de la concentration de la suceptibilité mesurée au plateau observé à basse température sur les courbes " F.C." .

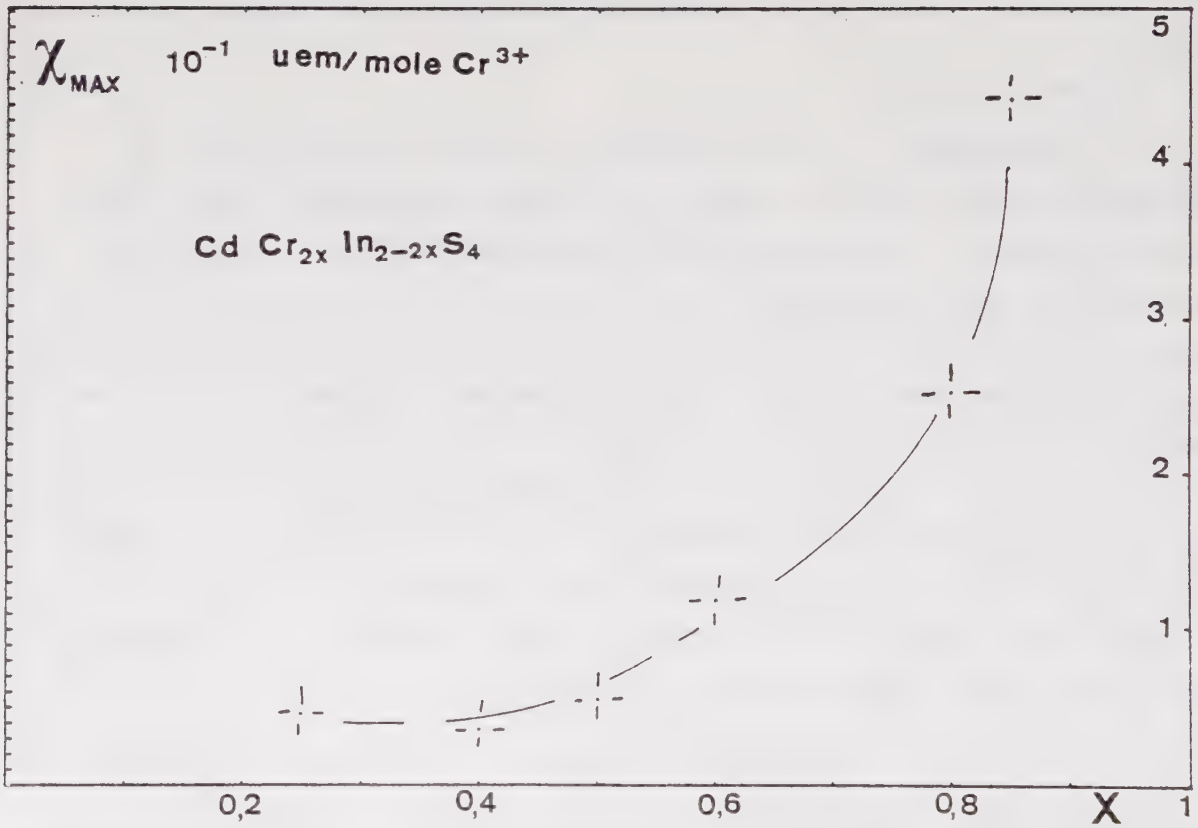


Figure 57 : variation en fonction de la concentration de la susceptibilité mesurée au plateau observée à basse température sur les courbes " F.C. " . Exprimée par mole d'ions magnétiques presente .

On remarque que la concentration maximale où le comportement verre de spins est encore observable est très élevée : 85%. Dans les composés intermétalliques, l'ordre à longue distance s'installe pour des valeurs bien plus faibles : ex. 15% pour AuFe.

Dans le composé isolants déjà cités, les concentrations maximales se situent plutôt entre 40 et 60% ex. $Eu_x\ Sr_{1-x}\ S$: 51%. On doit citer cependant des spinelles de chrome antiferromagnétiques $Zn\ Cr_{2x}\ Ga_{2-2x}\ O_4$ diluées qui présentent un comportement verres de spins pour des concentrations comparables.

L'intérêt de ce système est donc de présenter un comportement verre de spins pour une concentration très élevée en atomes magnétiques. Expérimentalement l'importance du signal et la température élevée pour T_g facilitent l'étude en champ faible par des méthodes classiques.

Du point de vue structurel ceci dénote une sensibilité importante de l'ordre ferromagnétique observé dans le composé pur à la dilution et au désordre du réseau. Cette sensibilité indique une frustration importante.

Maximum de la susceptibilité :

Cette grandeur peut être considéré soit portée en valeur absolue en Uem/cm^3, soit rapportée aux nombres de moles d'ions magnétiques présentes.

Portée en valeur absolue , la variation de cette grandeur est linéaire avec la concentration pour des valeurs inférieures à 50% ; elle augmente ensuite trés rapidement et atteint pour le composé le plus concentré (85%)

$$\chi_{max} = 7.5\ 10^{-2}\ Uem/cm^3$$

Il faut comparer ces valeurs à l'inverse du facteur de démagnétisation de l'échantillon. En effet tous ces résultats n'ont subi aucune correction et la susceptibilité observée est relié à la susceptibilité vraie par :

$$\frac{1}{\chi_{obs}} = \frac{1}{\chi_v} + N$$

N étant le facteur de champ démagnétisant l'inverse de ce facteur donne la susceptibilité maximale observable lorsque l'échantillon présente une susceptibilité vraie infinie c.a.d. un ordre ferromagnétique. Les échantillons étaient des poudres agglomérées par de la graisse silicone ; elles remplissaient un cylindre dont la hauteur était le double du diamètre. On peut assimiler la forme à celle d'un ellipsoide de forme allongée et de rapport d'axes 2. Ce facteur démagnétisant est donné dans des tables ; son inverse vaut :

$$\frac{1}{N} = 0.4 \quad \text{Uem/cm}^3$$

On voit donc que même la valeur la plus élevée est dix fois inférieur à la limite ferromagnétique. Ceci nous indique que la susceptibilité vraie ne diverge jamais et que ces composés ne présente pas de transition vers un ordre ferromagnétique. La saturation de la susceptibilité à basse température dans les courbes "F.C." ne peut en aucun cas être attribué à un effet de démagnétisation.

Lorsque l'on porte le χ_{max} rapporté à une mole d'ion Cr^{3+}, on obtient une mesure de la polarisabilité maximale de ces ions. Dans les composés dilués jusqu'à 50% elle est constante : elle augmente ensuite rapidement, ce qui met en évidence le caractère de plus en plus ferromagnétique des composés. La valeur constante pour les concentrations faibles (25%, 40%, 50%) indique une similarité de comportement quelque soit la concentration. Cette similarité se retrouvera dans l'étude de la susceptibilité au dessus de T_g.

Température T_i :

Cette température correspond à l'apparition des irréversibilités des mesures continues. Mis à part la valeur élevée observée dans le composé à 25%, cette température varie continûment avec la concentration. Elle se rapproche de la température T_g et les deux valeurs se confondent pour les deux composés les plus concentrés : l'irréversibilité apparait en dessous de la température T_g.

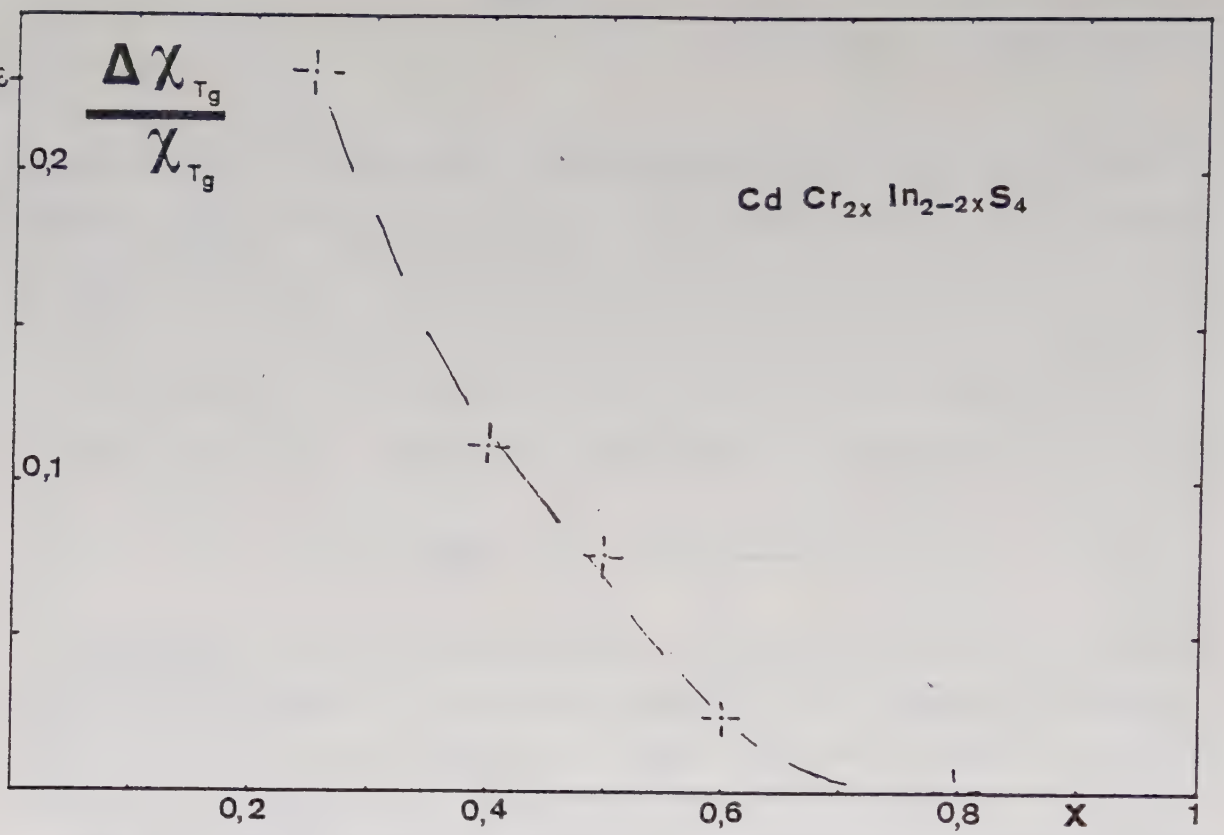


Figure 58: Variation en fonction de la concentration de l'irreversibilité relative observée à la température de gel .

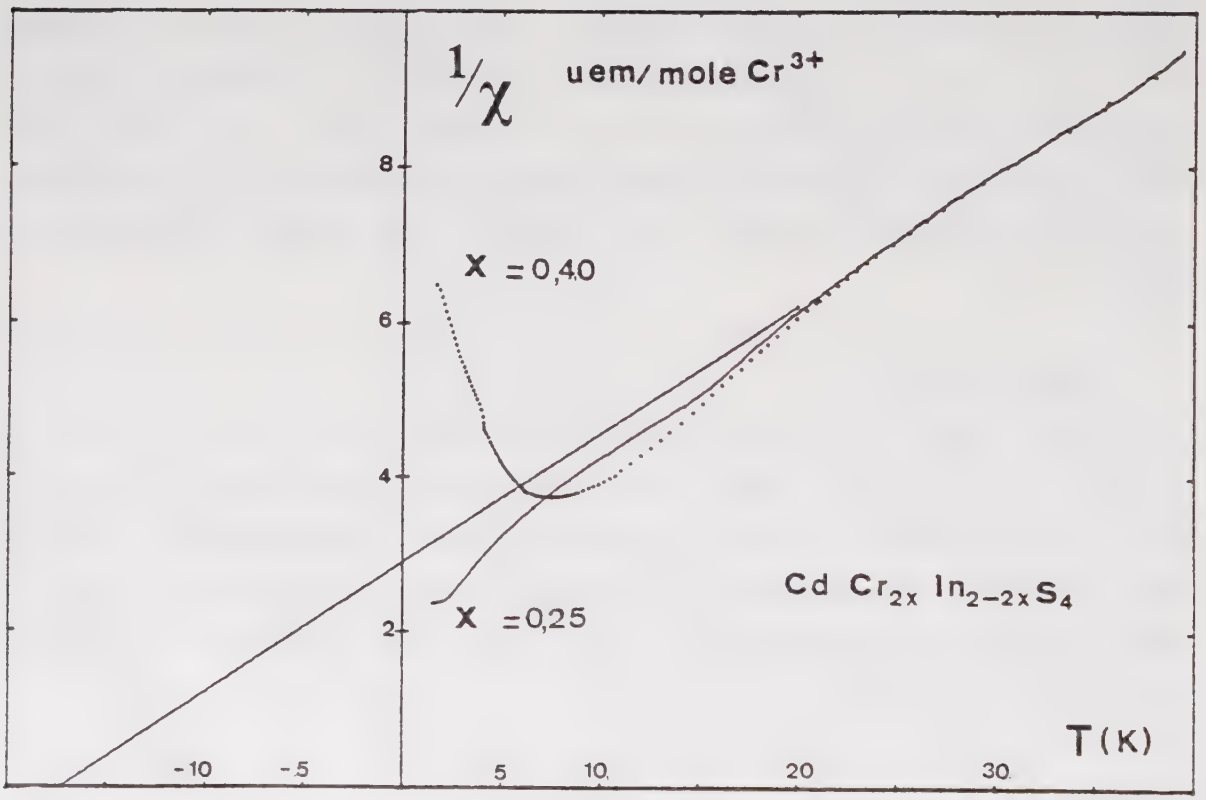


Figure 59: Variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité (mesurée par mole d'ion magnétique presente) pour les composé de concentration 25 et 40 % ; Les deux courbes se confondent au delà de 20 K . La droite en trait plein co-respond à l'extrapolation linéaire qui nous a servie à determiner la température de la loi de Curie-Weiss (18 K) et la constante C de cette loi .

Pour mesurer cette irréversibilité nous avons pris l'écart relatif entre les deux courbes continues à la température de gel T_g :

$$\frac{\Delta \chi_{T_g}}{\chi_{T_g}} = \frac{\chi_{F.C.}(T_g) - \chi_{Z.F.C.}(T_g)}{\chi_{F.C.}(T_g)}$$

Cette grandeur dépend par $\chi_{Z.F.C.}(T_g)$ du temps de mesure de cette susceptibilité. Elle augmente continûment avec la concentration de 25% à 80% où elle s'annule. Pour le composé le plus dilué elle atteint 0,23 ce qui dénote un comportement fortement irréversible à T_g.

Ces effets d'irréversibilité à T_g ont été observés dans les verres de spins métalliques ou amorphes [3][4][5], ils sont interprétés par la présence d'inhomogénéité de concentration dans les alliages : ceci est prouvé par la dépendance de cette température vis à vis de l'état métallurgique des échantillons [3].

Nous n'avons pas étudié l'influence de la méthode de trempe des composés sur la valeur de T_i. Ces études sont prévues et permettront de conclure si cette température T_i en dépend.

On pourra alors déterminer si cet effet est intrinsèque à l'échantillon ou si il correspond à une distribution des températures de gel T_g dues à des fluctuations de concentrations.

Susceptibilité au dessus de T_g :

Pour des températures supérieures à T_g, on observe une loi de Curie-Weiss de la forme :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Les températures θ observées sont toutes antiferromagnétiques et de l'ordre d'une dizaine de Kelvins. (Tableau p.154)

Les constantes de Curie C sont élevées. Ceci nous incite à étudier ce comportement dans le cadre du superparamagnétisme des grains fins, en supposant une certaine interaction entre ces grains fins. Ce modèle a déjà été utilisé pour les verres de spins métalliques [1][15] et dans les spinelles [21].

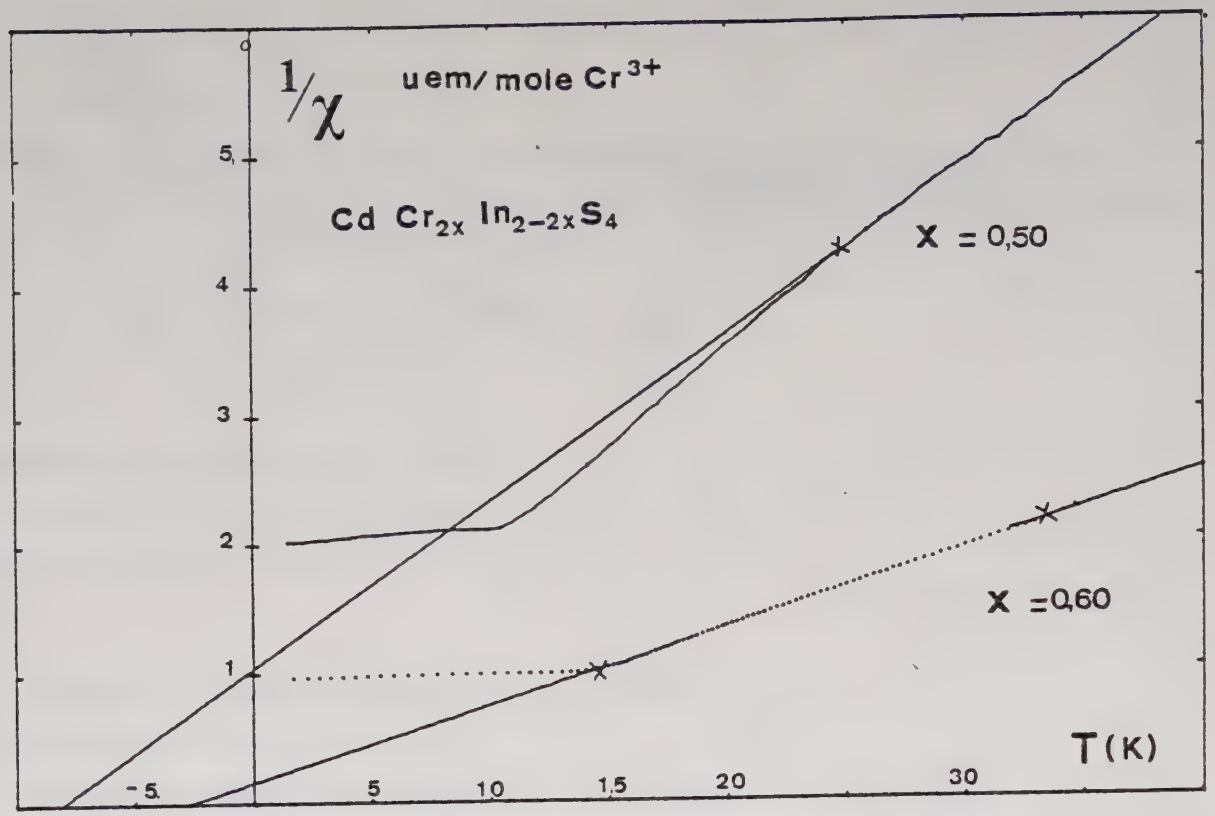


Figure 60: Variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité(mesurée par mole d'ions magnétiques presente) pour les composé de concentration 50 (trait plein) et 60 % (points) . Les droites montrent les extrapolations linéaires correspondant aux lois de Curie-Weiss ; les croix montrent les limites de validité ou la limite des mesures faites .

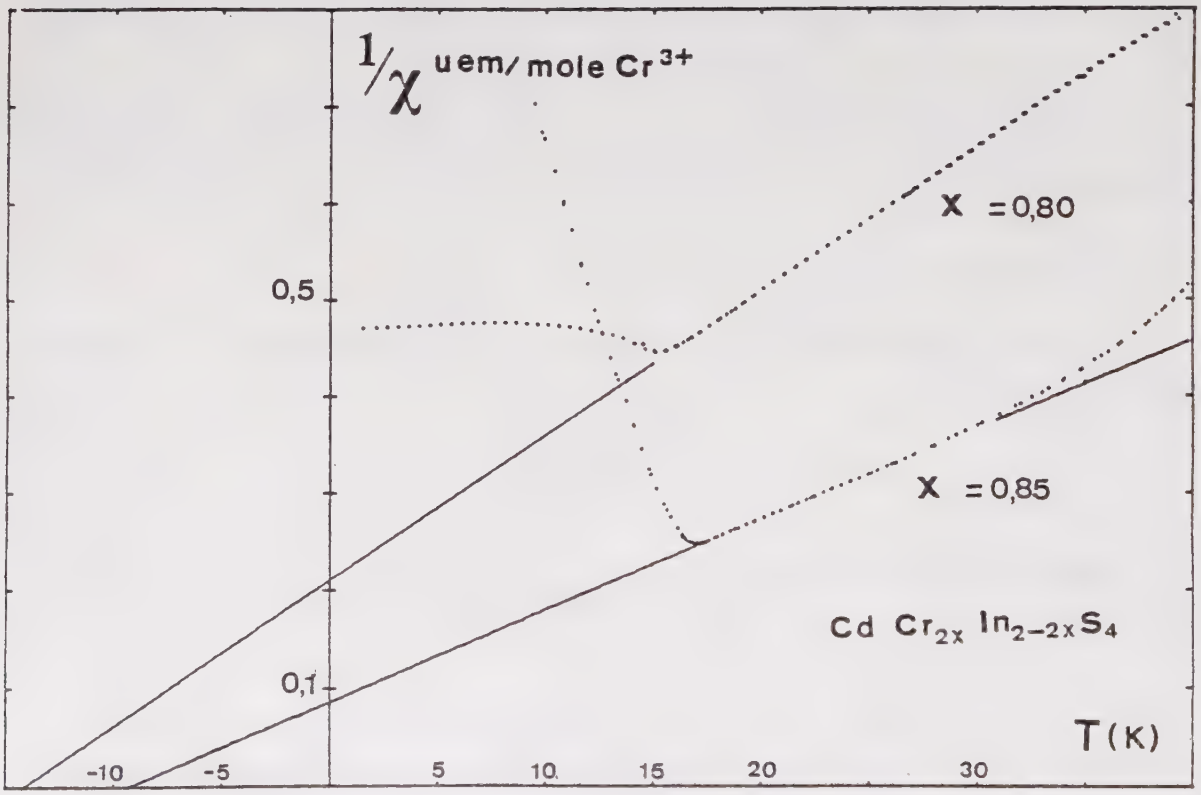


Figure 61: Variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité des composés de concentration 80 % (courbe supérieure) et 85 % (courbe inferieure) mesurée par mole d'ion magnétiques presente . Les droites en trait plein montre les extrapolations linéaires faites . Leur intersection avec l'axe des températures donne les valeurs des températures de Curie- Weiss et leur pente la constante de la loi .

Si l'on considère les ions Cr^{3+} décorrélés à haute température, on observe une certaine loi de Curie de haute température :

$$\chi = \frac{C_o}{T - \Theta}$$

On a vu dans la présentation des échantillons que la constante C_o varie linéairement avec la concentration ; ce qui veut dire que rapportée à une mole d'ions Cr^{3+} présents dans le composé elle est constante :

$$C_o = 1.875 \text{ Uem } K/_{\text{Mole } Cr^{3+}}$$

Cette valeur correspond à l'évaluation donnée par la formule classique

$$C = \frac{g^2 * \mu_B^2 \; S(S+1) \; \mathcal{N}}{3 \; k_B}$$

pour des spins 3/2.

$$\mu = g \; \mu_B \; \sqrt{S(S+1)}$$

μ est le moment magnétique porté par un ion de spin S

$$C = \frac{\mathcal{N} * \mu^2}{3 \; k_B}$$

Associons maintenant n ions dans un amas magnétique qui possèdera alors un moment μ_n ; ce moment dépendra de n et du couplage des spins dans l'amas magnétique.

2 cas extrêmes peuvent se produire suivant que ce couplage est fortement ferromagnétique ou fortement antiferromagnétique.

Couplage ferromagnétique

Si les spins de l'amas sont fortement couplés ferromagnétiquement, ils vont tous s'aligner suivant la même direction ; le moment résultant de l'amas sera la somme des n moments alignés :

$$\mu_n = n * \mu$$

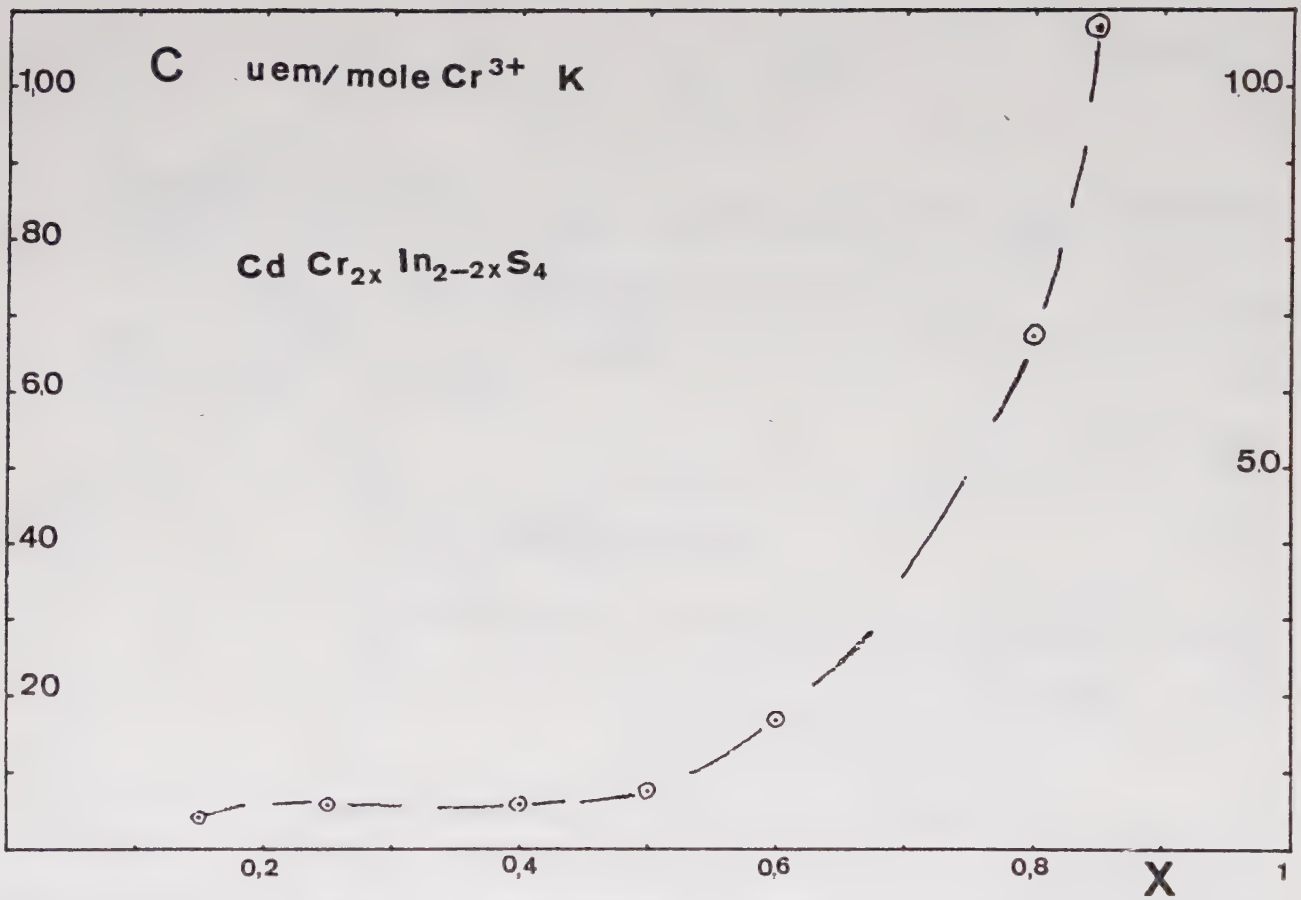


Figure 62: Variation en fonction de la concentration de la constante C de la loi de Curie-Weiss observée au delà de T_g . Elle est mesuré par mole d'ion magnétique et degré Kelvin . Elle doit être comparé à la valeur observée pour les ions libres $C_o = 1.875$.

Si l'on considère une mole d'ions Cr^{3+}, nous allons former $\mathcal{N}_n$ amas :

$$\mathcal{N}_n = \frac{\mathcal{N}}{n}$$

Calculons maintenant la constante de Curie associée à ces amas magnétiques

$$C_n = \frac{\mathcal{N}_n * \mu_n^2}{3 \; k_B}$$

$$= \frac{\mathcal{N}}{n} * \frac{n^2 * \mu^2}{3 \; k_B}$$

$$= n * C_o$$

La taille de l'amas magnétique est donc donné par le rapport de la constante de Curie C_n à celle des ions libres C_o.

Couplage fortement antiferromagnétique

Dans le cas de grains de petite taille on ne peut pas décomposer le réseau des spins en deux sous-réseaux antiparallèles. L'appartenance à l'un ou l'autre des sous-réseaux résulte d'un tirage au hasard. Le moment magnétique moyen de l'amas est nul mais le carré de sa valeur moyenne est non nul :

$$\mu_n^2 = n \quad \mu^2$$

La constante de Curie associée à ces amas sera :

$$C_n = \frac{\mathcal{N}_n * \mu_n^2}{3 \quad k_B} = \frac{\mathcal{N} * n * \mu^2}{n \quad 3 \quad k_B}$$

$$= C_o$$

On voit donc à partir de ces cas limites, que la constante de Curie des amas peut varier entre C_o et $n \; C_o$.

Pour des grains fins antiferromagnétiques de grand diamêtre, la compensation des moments peut parfois être bien réalisée, la constante C_n des grains est alors inférieure à C_o.

X	C (Uem K/MoleCr^{3+}	n	Θ (K)
.15	4.255	2.27	- 6.6
.25	6.006	3.2	- 17.4
.40	6.006	3.2	- 17.4
.50	7.746	4.13	- 8.1
.60	16.832	8.98	- 2.83
.80	67.32	35.9	- 14.2
.85	107.52	57.34	- 9.4

Si l'on applique ce modèle aux cas des spinelles dilués, le rapport n des deux constantes de Curie nous donnera la taille minimum des amas. En effet ceci suppose de forts couplages ferromagnétiques et des amas où tous les spins sont alignés. Or on sait qu'il existe une compétition entre interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques ; ces dernières diminuent le moment effectif de l'amas et donc sa constante de Curie.

On constate pour les concentrations faibles, (25%, 40%, 50%) que la "taille" des amas est faible et constante :

$$n = 3 \text{ à } 4$$

Ceci peut s'interpréter par des amas de petite taille ferromagnétiques ou par des amas beaucoup plus gros où les interactions se compensent pratiquement.

Pour la concentration plus élevées, la "taille" moyenne des amas augmente très rapidement. Ceci est cohérent avec le caractère de plus en plus ferromagnétique des échantillons.

Température de Curie-Weiss :

La présence d'une température θ dans la loi de Curie-Weiss prouve une certaine interaction entre les amas magnétiques.

Cette température est toujours négative donc des interactions antiferromagnétiques. On voit qu'elle ne varie pas de manière monotone avec la concentration, et qu'elle ne parait pas relié à la température de gel T_g.

On peut avoir une première idée naive des interactions entre amas basée sur des interactions entre voisins éloignés qui couplent les spins extérieurs d'amas proches. On a vu que ces interactions sont en moyenne antiferromagnétiques, ce qui est cohérent avec le signe du θ observé. Il faudrait donc admettre que ces interactions sont très sensibles à la concentration, vu la variation aléatoire de θ avec la concentration.

Cette sensibilité peut venir de plusieurs effets :

* des fluctuations de concentration des ions magnétiques.

* le degré d'inversion variable de la structure spinelle. Les

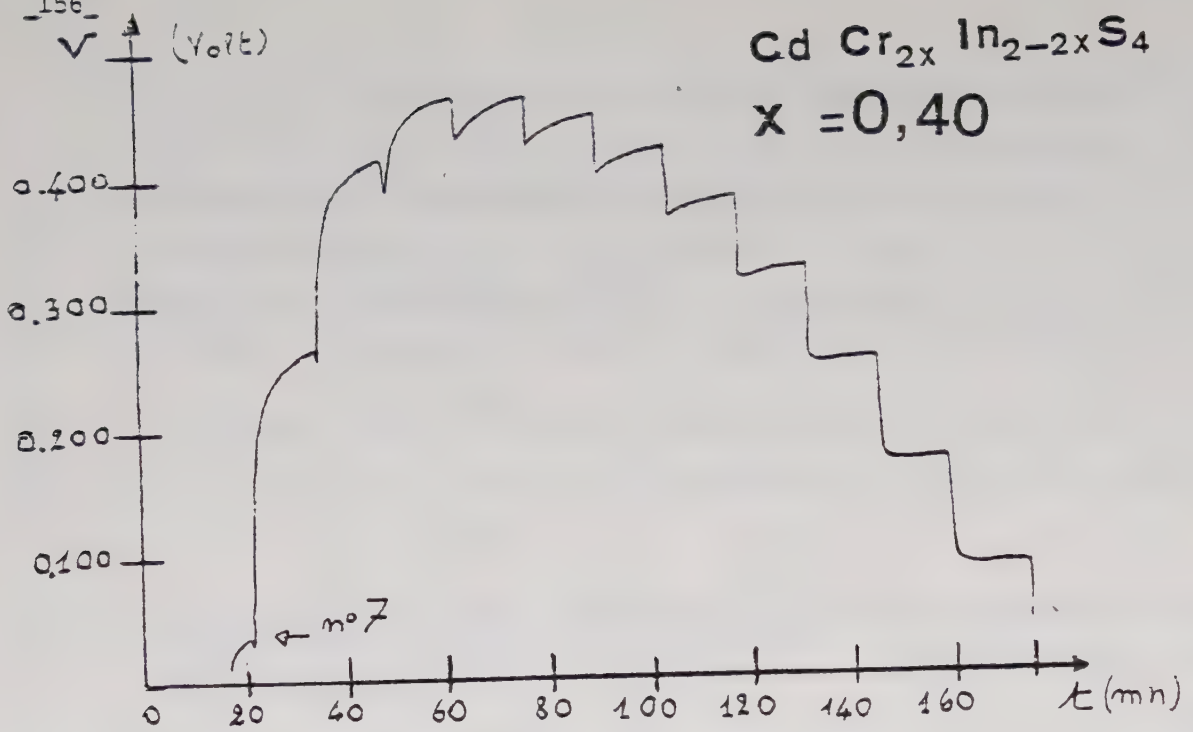


Figure 63 : Evolution de l'aimantation lors d'un balayage "Z.F.C."(Δt=800s)

Origine en temps et en aimantation arbitraires . La température varie de 4.08 K(point n°7) à 12.19 K (T_g= 7.47 K)

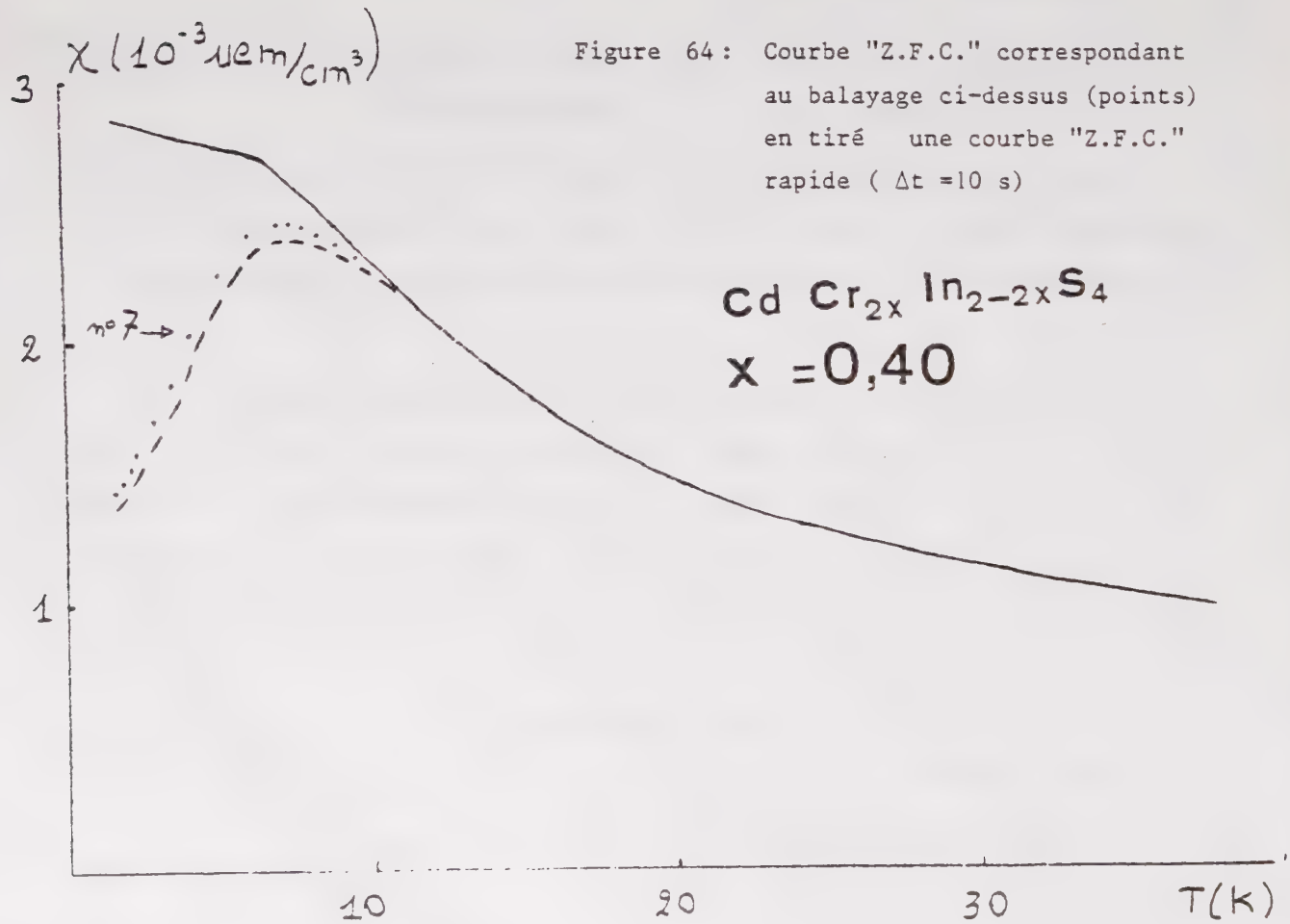


Figure 64 : Courbe "Z.F.C." correspondant au balayage ci-dessus (points) en tiré une courbe "Z.F.C." rapide (Δt =10 s)

interactions entre voisins éloignés proviennent de recouvrement d'orbitales qui dépendent de la nature des ions en site A, Cd^{2+} ou In^{3+}.

Influence sur les susceptibilités :

On peut s'attendre, lorsque la température devient inférieure à θ, à observer des correlations entre les amas magnétiques et un écart à cette loi superparamagnétique. Ceci n'est vrai que si cette température est supérieure à la température de gel T_g. En effet à partir de cette température le blocage des spins doit perturber violemment l'aimantation des amas.

Cette situation se trouve réalisée dans les concentrations faibles (25% à 50%). Prenons par ex. le composé à 40% (Fig. 63 & 64)

Dans la zone de température comprise entre T_g et θ on observe des écarts très nets à la loi de Curie-Weiss. On observe aussi des irréversibilités très marquées. La dynamique de la susceptibilité au voisinage de T_g le montre bien. On obtient, lors d'un balayage en température (Figure) deux types de relaxation : Une relaxation lente qui tend à augmenter la susceptibilité et qui disparait à T_i. Une relaxation rapide qui apparait en dessous de T_g et qui tend à diminuer la susceptibilité. Le maximum de celle ci correspond alors à la température où ces deux phénomènes se compensent : On a une définition dynamique de la température du maximum. Ces deux types de relaxations pourraient être reliés aux deux mécanismes cités : un blocage des moments responsables de relaxations lentes typiques des verres de spins et des corrélations entre amas qui donneraient des relaxations rapides. Cette dynamique particulière n'a pas encore été étudié dans le composé à 25% mais les deux courbes "F.C." et "Z.F.C." aisni que la température θ pourraient indique un blocage des amas verg 15K et un blocage des spins à plus basse température vers 2.5.K.

Au contraire dans les concentrations plus élevées, θ devient inférieur à T_g. Dans ces conditions la loi de Curie-Weiss est suivie très précisément jusqu'à T_g : les irréversibilité sont très faibles à T_g. Et les pics des susceptibilités "Z.F.C." sont bien plus marqués.

3) Concentrations élevées : (> 85%)

Peu d'expériences de susceptibilités continues ont été effectuées sur les composés concentrés. La principale raison en a été la trop grande sensibilité du fluxmètre et l'imprécision sur le champ vu par l'échantillon.

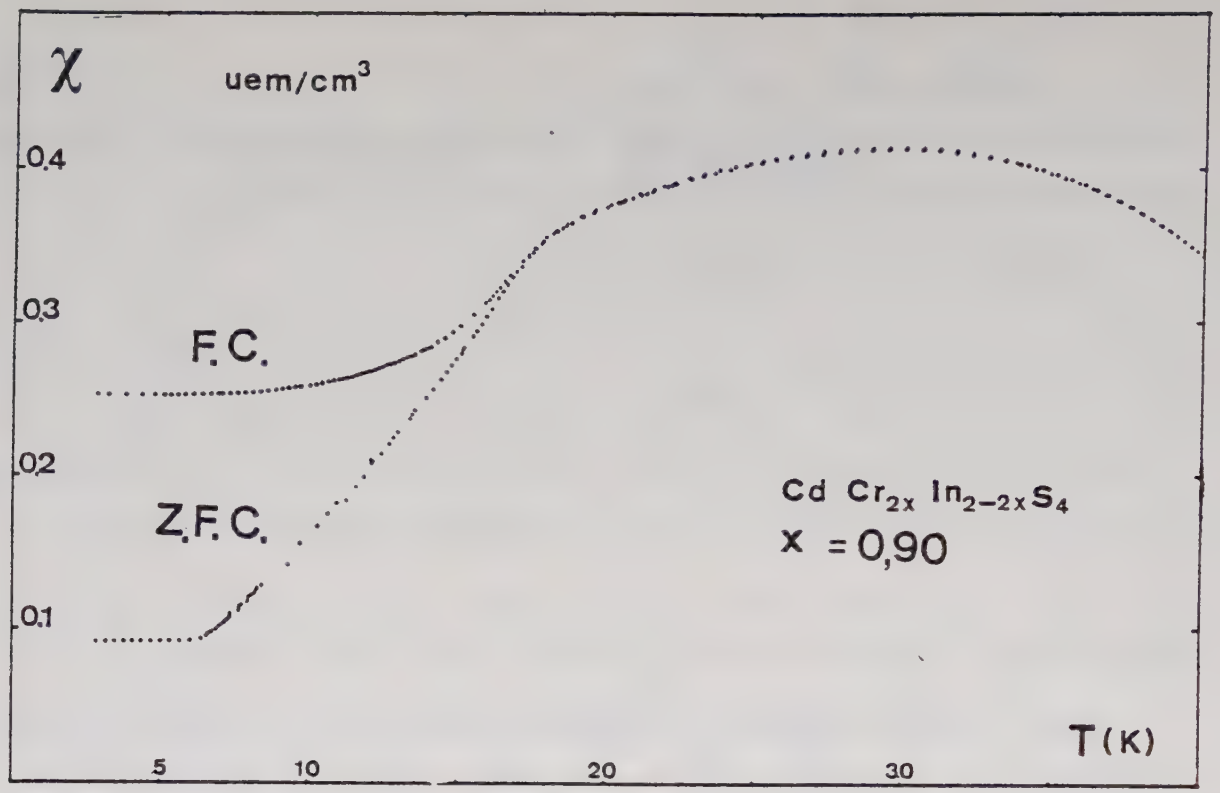


Figure 65 : Variation en fonction de la température de la susceptibilité du composé à 90 % d'atomes magnétiques dans le cas de courbes "Z.F.C." et "F.C." . La valeur maximale (≈ 0.4) correspond à l'evaluation de l'inverse du facteur de demagnétisation deduite de la géométrie de l'echantillon .

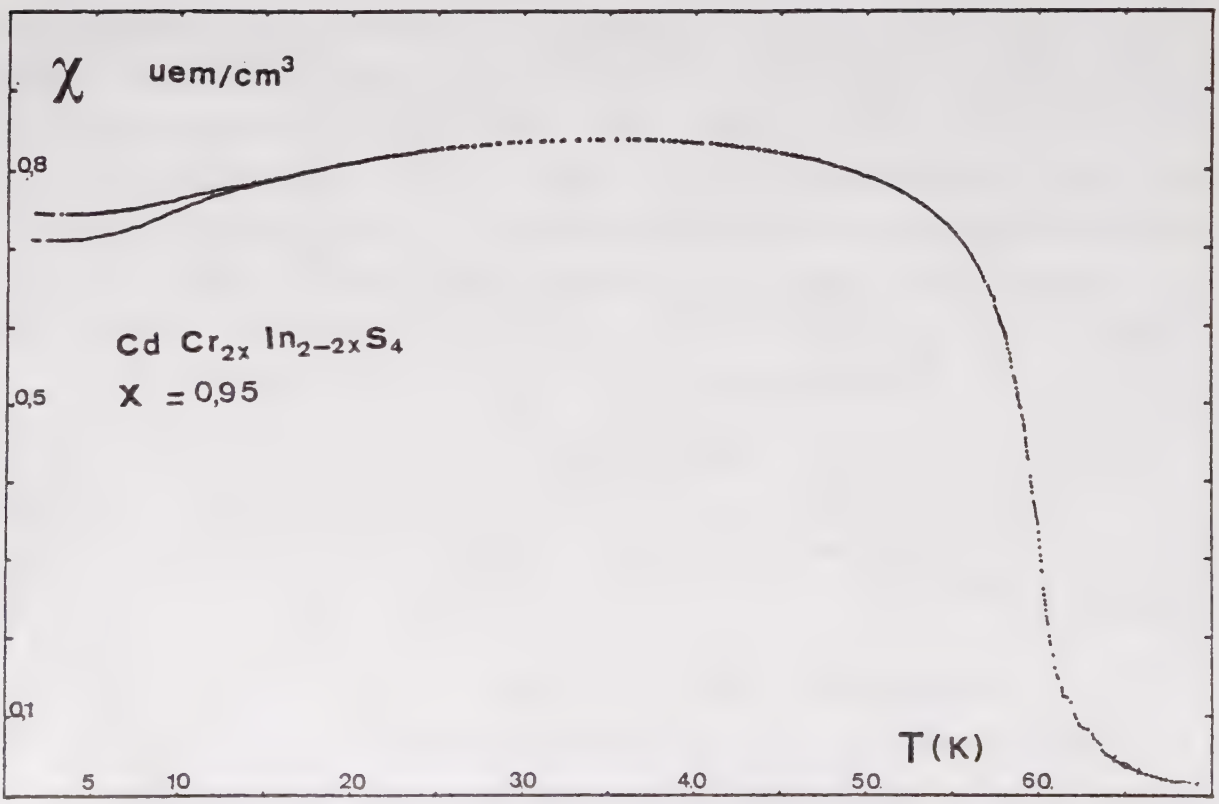


Figure 66: variation en fonction de la température de la susceptibilité du composé de concentration 95 % . La valeur maximale de la suceptibilité (0.8) est deux fois plus élevée que ce que l'on attend des effets demagnétisants .

Deux séries d'expériences ont été réalisées sur des composés à 90% et 95% de chrome. Les mesures sont moins fiables que dans le cas général, principalement pour la détermination des températures supérieures à 40K.

Les courbes observées diffèrent qualitativement de celles des composés plus dilués. On constate que, dans une certaine plage de température la susceptibilité se sature à une valeur très élevée qui égale ou dépasse en valeur absolue l'évaluation de l'inverse du facteur démagnétisant.

Pour des températures plus basses, entre 1,5 et 16K-17K, on observe une décroissance de la susceptibilité, très nette dans le cas du composé à 90%. Elle est plus faible pour le 95%.

Pour les températures élevées, la susceptibilité décroit aussi. Le composé à 90% présente une décroissance lente, avec un point d'inflexion à 36K. Dans le cas du 95% la décroissance est plus brutale, pour une température de 60K. Ces deux températures ont été associées à des transitions d'une phase ferromagnétique vers une phase paramagnétique.

Irréversibilité à basse température :

Nous avons effectué sur ces composés des expériences "Z.F.C.". Ces courbes diffèrent des courbes "F.C." pour les températures inférieures à 17.5K. On constate donc, dans cette gamme de température 1.5-17.5K une irréversibilité des mesures. Dans le cas du 90%, elle est comparable, en pourcentage, à celle observée dans les composés dilués. La décroissance de la susceptibilité et l'apparition des irreversibilités, toutes les deux à 17,5K a donc été considérée comme le passage vers une phase gelée pour ce composé à 90%.

Dans le cas du 95%, les effets sont bien moins accentués. Et nous attendrons la présentation des susceptibilités alternatives pour nous prononcer sur l'état magnétique à basse température.

La caractérisation de ces composés par des mesures de susceptibilité est loin d'être parfaite. Mais elle permet d'envisager de nombreuses expériences ultérieures ; on pense principalement à l'étude de l'aimantation spontanée de la phase ferromagnétique et de sa disparition à basse température.

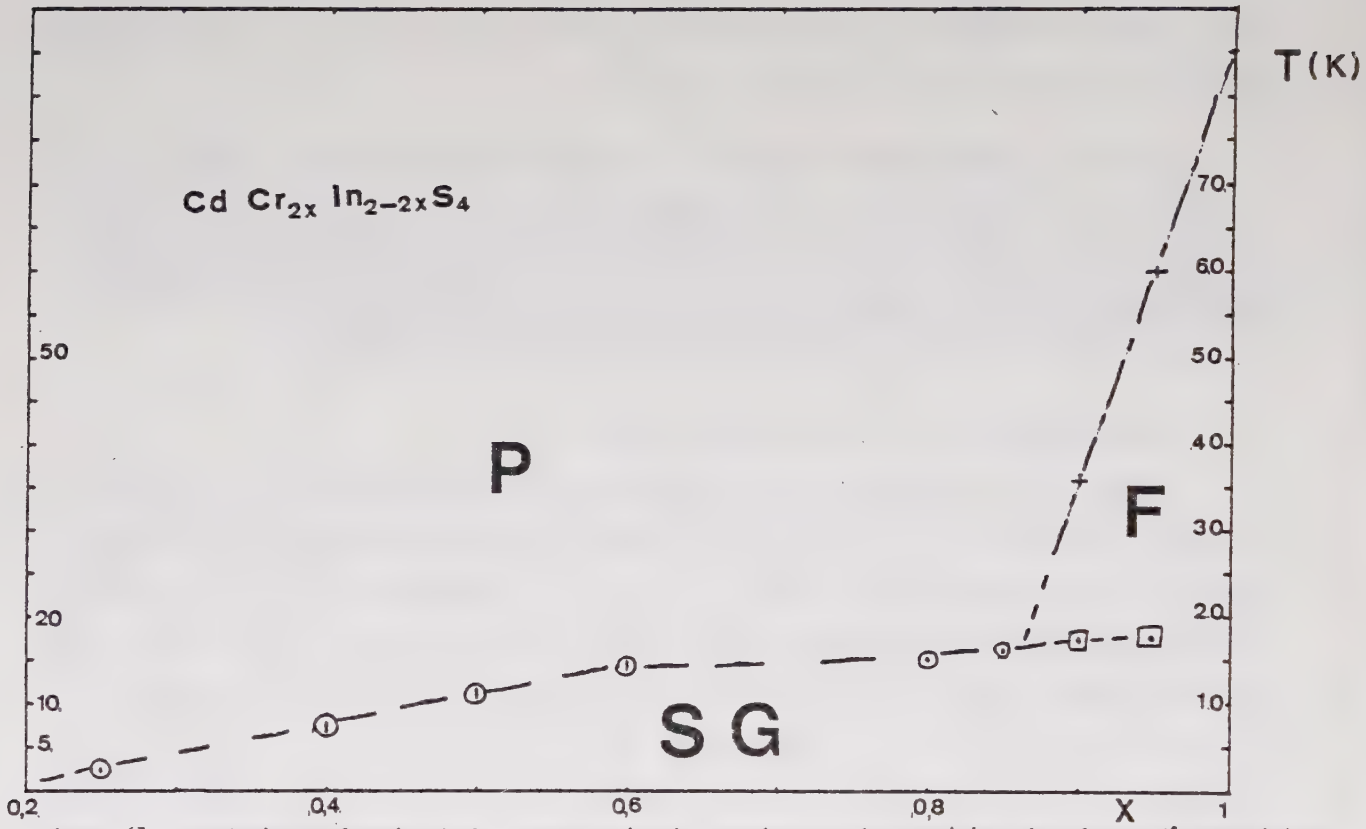


Figure 67 : Evolution en fonction de la concentration des températures de transition dans le cas des transitions vers une phase verre de spins (S.G. : spin glass) ou vers une phase ferromagnétique (F.) à partir d'une phase paramagnétique (P.) . On a porté pour le composé à 95 % la température T_i d'apparition de l'irreversibilité des mesures continues . Cette température coincide avec T_g dans le cas du 90 % .

4) Diagramme de phase :

Ces expériences de susceptibilités continues peuvent être regroupées et donner une première vision du diagramme de phase.

Ce diagramme de phase présente une ligne de transition paramagnétique-ferromagnétique, très pentue. Elle est sensiblement droite et coupe l'axe des températures pour une concentration de 83.5%.

On voit que, avant d'atteindre cette valeur, la phase ferromagnétique a disparu et laisse place à une phase dont le comportement présente toutes les caractéristiques des verres de spins.

On obtient alors une ligne de transition paramagnétique-verre de spin pour des concentrations de 20% à 85%. Ce domaine est notablement plus étendu que dans les verres de spins isolants déjà connus.

Des études se poursuivent pour préciser l'état magnétique des composés plus dilués que 20%.

Il reste une ligne de transition à déterminer : celle qui sépare les phases ferromagnétiques et verres de spins. Il semble au moins que le composé à 90% de Chrome présente une phase désordonnée à basse température. On verra que les susceptibilités alternatives nous ont permis de préciser ce comportement.

II) Système $Zn\,Cr_2\,S_4$ - $Zn\,Al_2\,S_4$

1) De 30 à 80 % de Chrome

On peut dire qualitativement que le comportement de la susceptibilité de ces composés présente de nombreuses ressemblances avec celles des composés au Cadmium. Les phénomènes constatés sont caractéristiques des verres de spins :

* Pic de la susceptibilité réversible ("Z.F.C.")

* Plateau de la susceptibilité totale ("F.C.")

* Thermorémanence pour les températures inférieures à T_g.

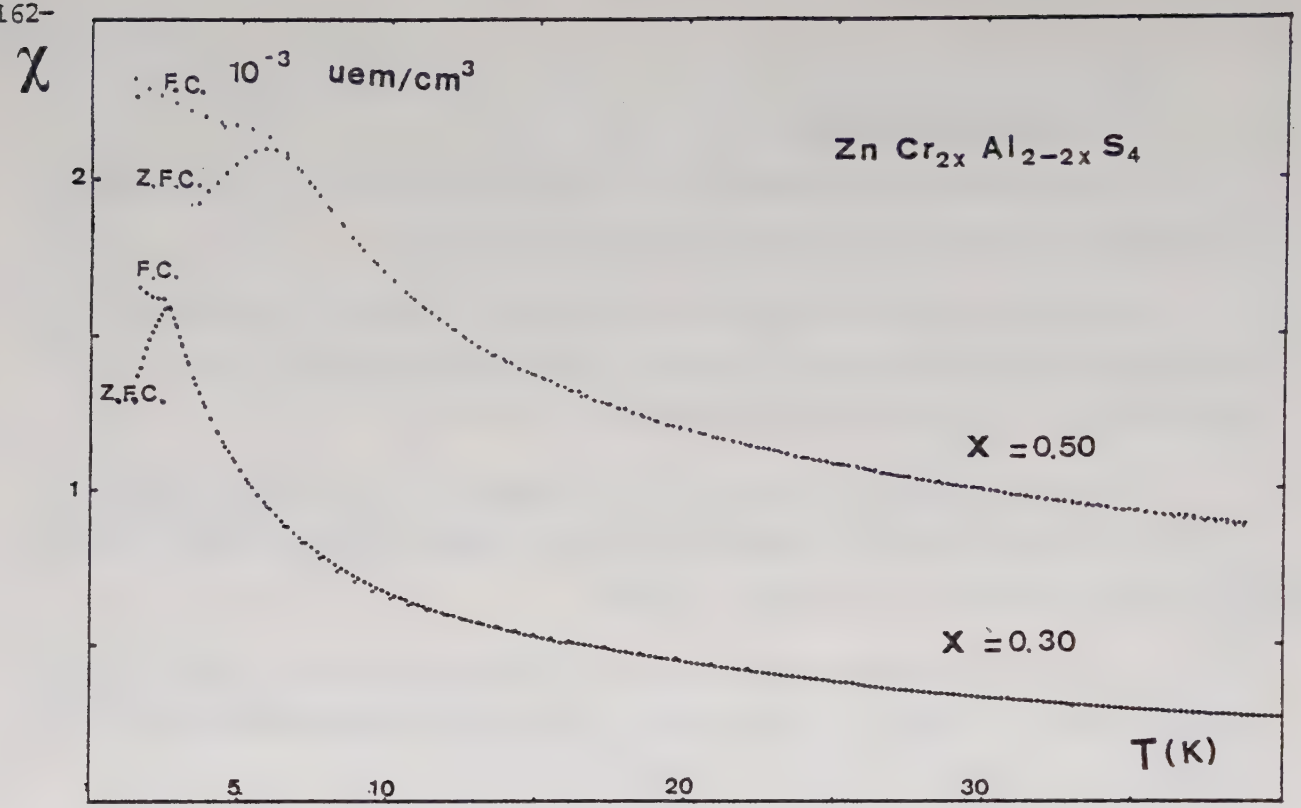


Figure 68 : Variation en fonction de la température de la susceptibilité des composés concentrés à 30% et 50% d'atomes magnétiques . Experiences "Z.F.C." et " F.C." .

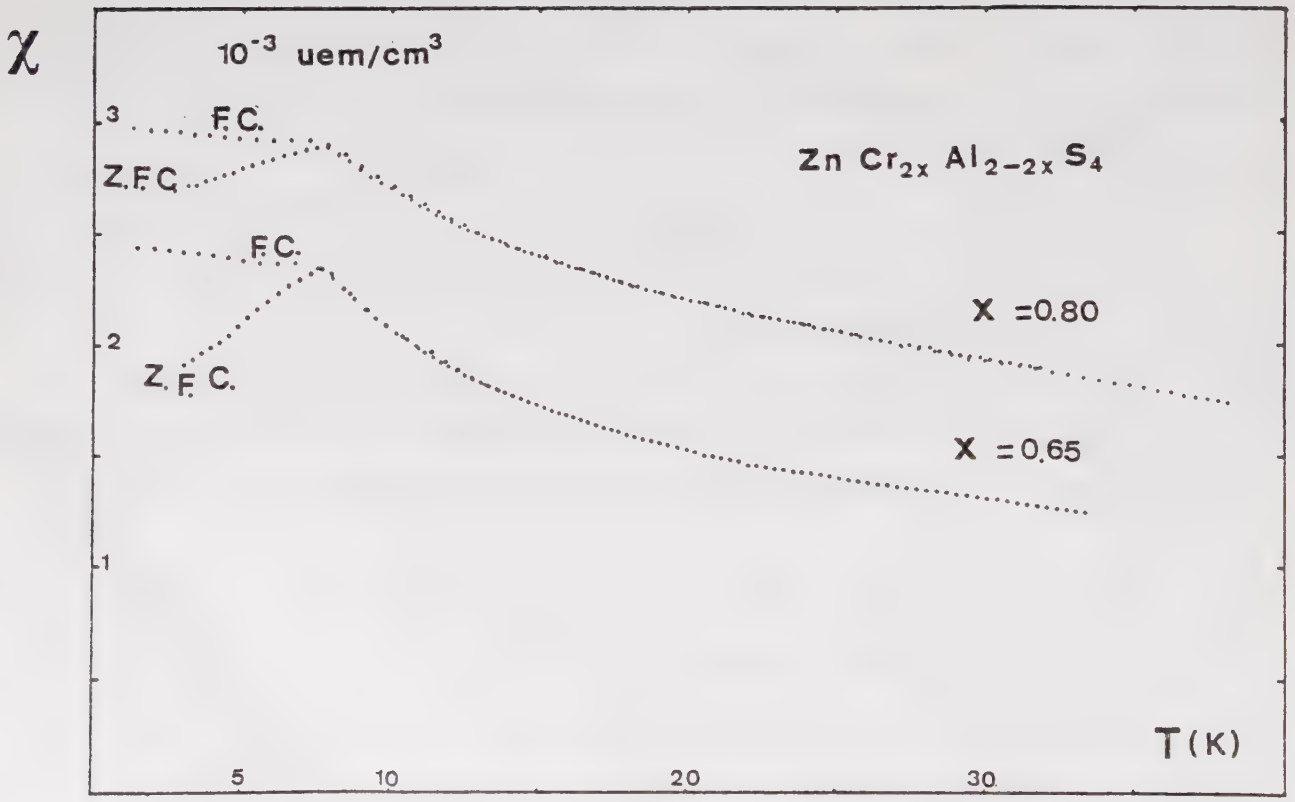


Figure 69 : Variation en fonction de la température de la susceptibilité des composés de concentration 65 % (Courbe inférieure) et 80 % (courbe supérieure) ; expériences " Z.F.C. " et " F.C." .

Courbes "Z.F.C."

Les courbes "Z.F.C." présentent un maximum très pointu ; il définit donc une température notée T_g, que l'on identifie à un gel des moments magnétiques.

Courbes "F.C."

Les courbes "F.C." ne présentent pas exactement un plateau ; on observe à T_g, une rupture de pente très marquée. La susceptibilité augmente encore quand on diminue la température. Ce phénomène, très net dans les concentrations faibles (30 et 50%) est plus atténué pour les concentrations élevées (65 et 80%).

Dans ces composés nous n'avons pas observé d'irreversibilité mesurable, au dessus de T_g ; Ceci serait le signe d'une meilleure homogeneité de ces composés.

Nous avons relevé les valeurs maximales de la susceptibilité atteintes par la susceptibilité "F.C." à T_g ; (c.a.d. sans tenir compte de l'augmentation à basse température). Elle sera notée χ_{max}.

Comme dans la série au Cadmium, nous avons constaté dans l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température une partie linéaire ; elle permet de définir une loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

qui détermine deux paramètres.

Nous discuterons de l'évolution de ces différentes grandeurs après avoir présenté les résultats obtenus sur les concentrations les plus élevées. En effet dans ce système la différence de comportement est beaucoup moins tranchée que dans le système ferromagnétique.

2) De 85 à 100 % de Chrome

Le comportement des deux composés à 85% et 90% de chrome est assez particulier.

La susceptibilité est très faible ; elle varie très peu avec la température et présente un maximum très arrondi à basse température.

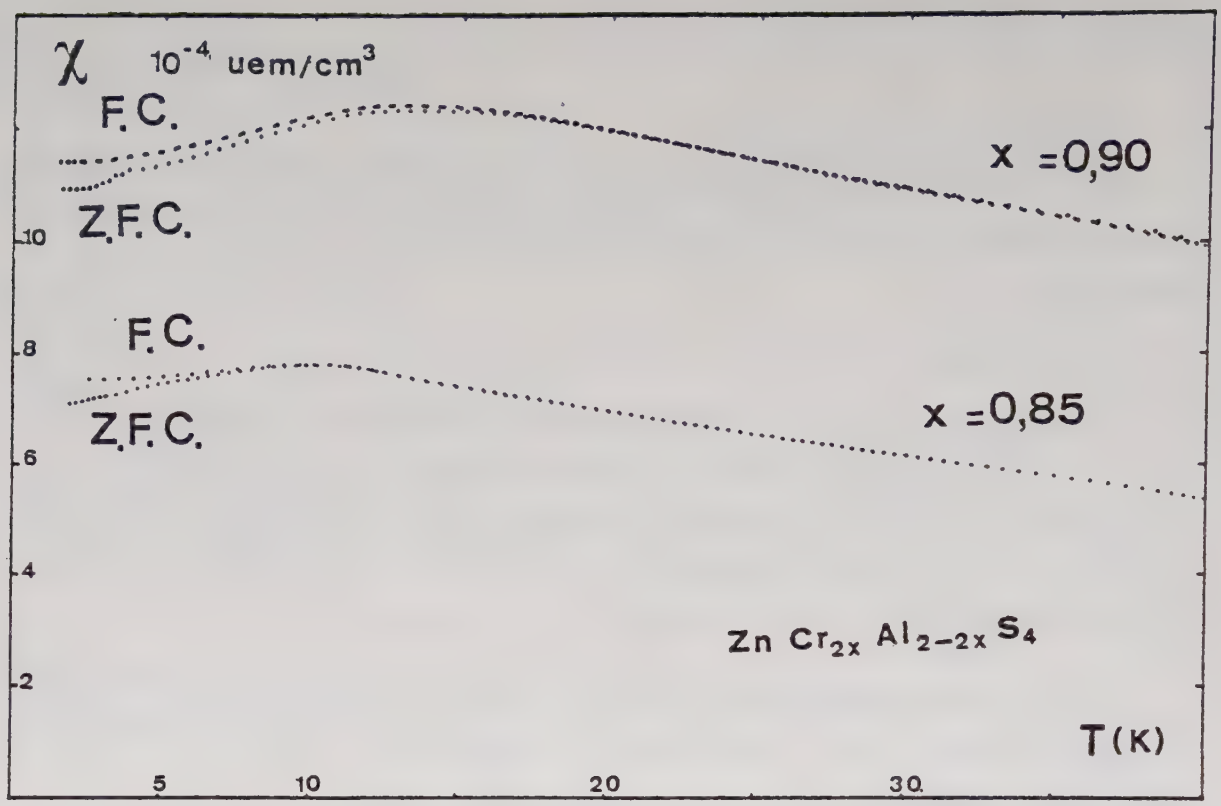


Figure 70 : Variation en fonction de la température de la susceptibilité des composés de concentration 85 % et 90 % du système au Zinc ; expériences " Z.F.C." et " F.C." .

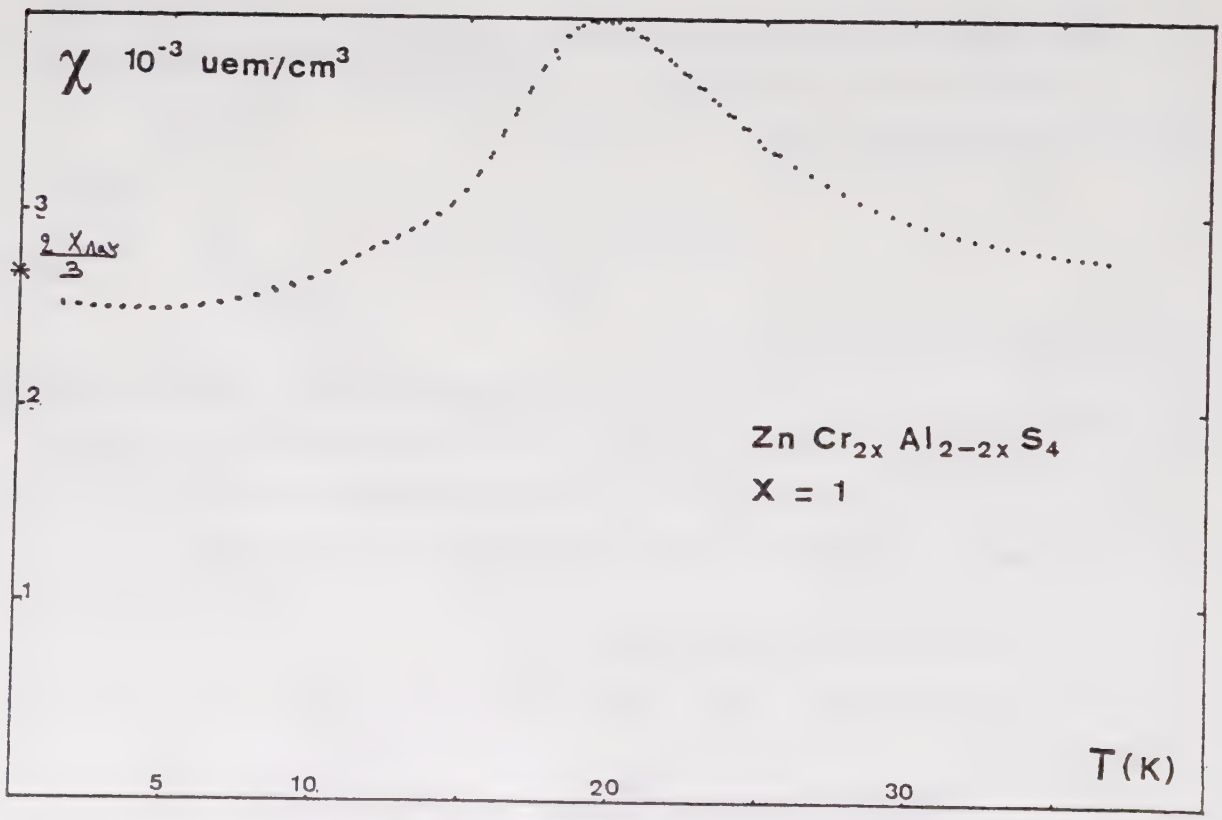


Figure 71 : Variation en fonction de la température de la susceptibilité du spinelle de Zinc pur . On a porté sur l'axes des susceptibilités la valeur correspondant au deux tiers de la valeur maximale observée .

Les susceptibilités "Z.F.C." et "F.C." se différencient pour des températures inférieures à celle du maximum. Mais cette séparation est faible ; elle reste cependant mesurable et les courbes sont reproductibles.

Le maximum très arrondi et la faiblesse des irréversibilités n'incitent pas à identifier ce comportement à une phase verre de spins.

Pour comparer les courbes, nous avons mesuré le composé pur $Zn\ Cr_2\ S_4$ dans les mêmes conditions. On observe alors une susceptibilité typique d'un corps antiferromagnétique : Un maximum arrondi au voisinage de la température de transition donné par la littérature $T_N = 18K$.

Les expériences sont faites sur des poudres ; la susceptibilité basse température est donc une moyenne des susceptibilités longitudinales et transverses ; elle représente, à basse température, les 2/3 de la susceptibilité maximale.

X	T_g(K)	χ_{max}(Uem/Cm^3)	χ_{max}(Uem/Mole Cr^{3+})
0.30	2.57 ± 0.1	$1.59\ 10^{-3}$	$2.025\ 10^{-1}$
0.50	5.82 ± 0.3	$2.10\ 10^{-3}$	$1.575\ 10^{-1}$
0.65	7.69 ± 0.3	$2.34\ 10^{-3}$	$1.347\ 10^{-1}$
0.80	8.04 ± 0.2	$2.90\ 10^{-3}$	$1.348\ 10^{-1}$
Concentrations supérieures			
X	T_N(K)	χ_{max}(Uem/cm^3)	χ_{max}(Uem/mole Cr^{3+})
0.85	9.56 ± 0.5	$7.82\ 10^{-4}$	$3.436\ 10^{-2}$
0.90	12.56 ±0.5	$1.242\ 10^{-3}$	$5.148\ 10^{-2}$
1	18 ± 1	$3.98\ 10^{-3}$	$1.486\ 10^{-1}$

Tableau de variation des températures de transitions et des susceptibilités maximales .

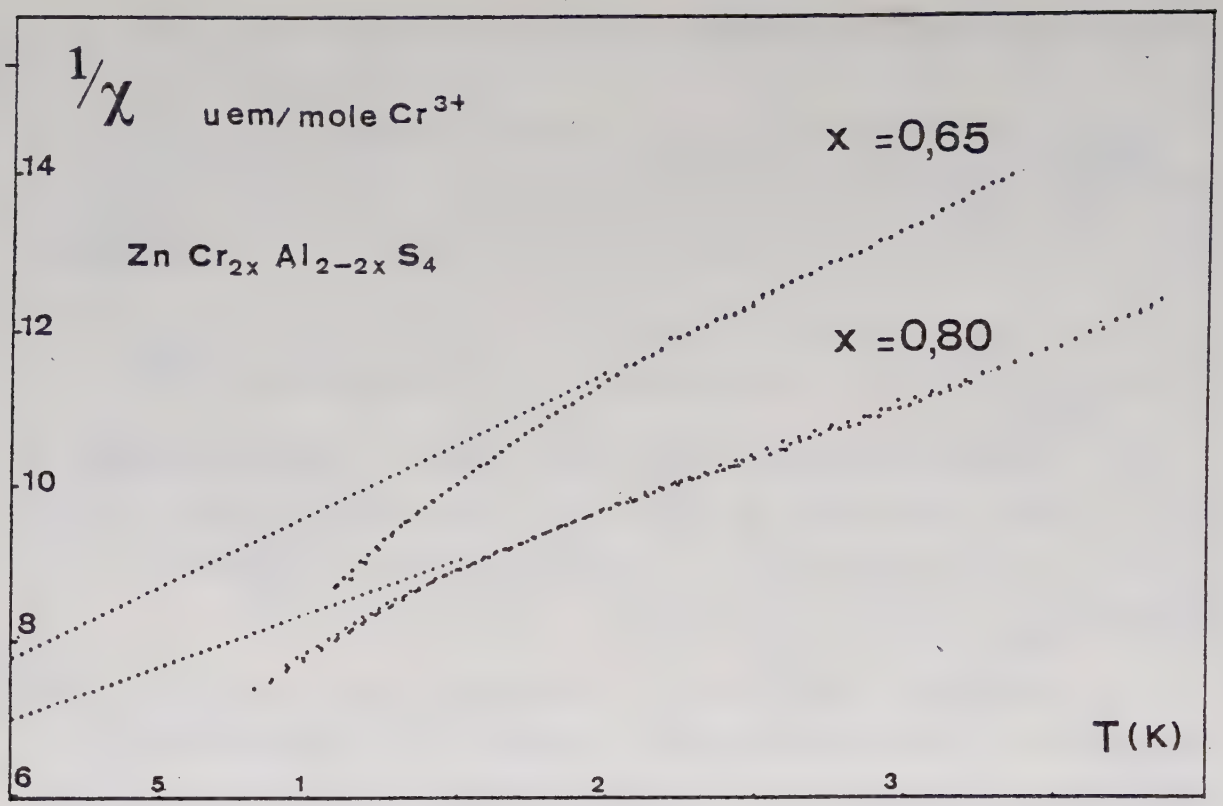


Figure 72 : Variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité (évaluée par mole d'atome magnétique) . les droites en pointillé montre les extrapolations linéaires faites pour déterminer les caractéristiques de la loi de Curie-Weiss suivie .

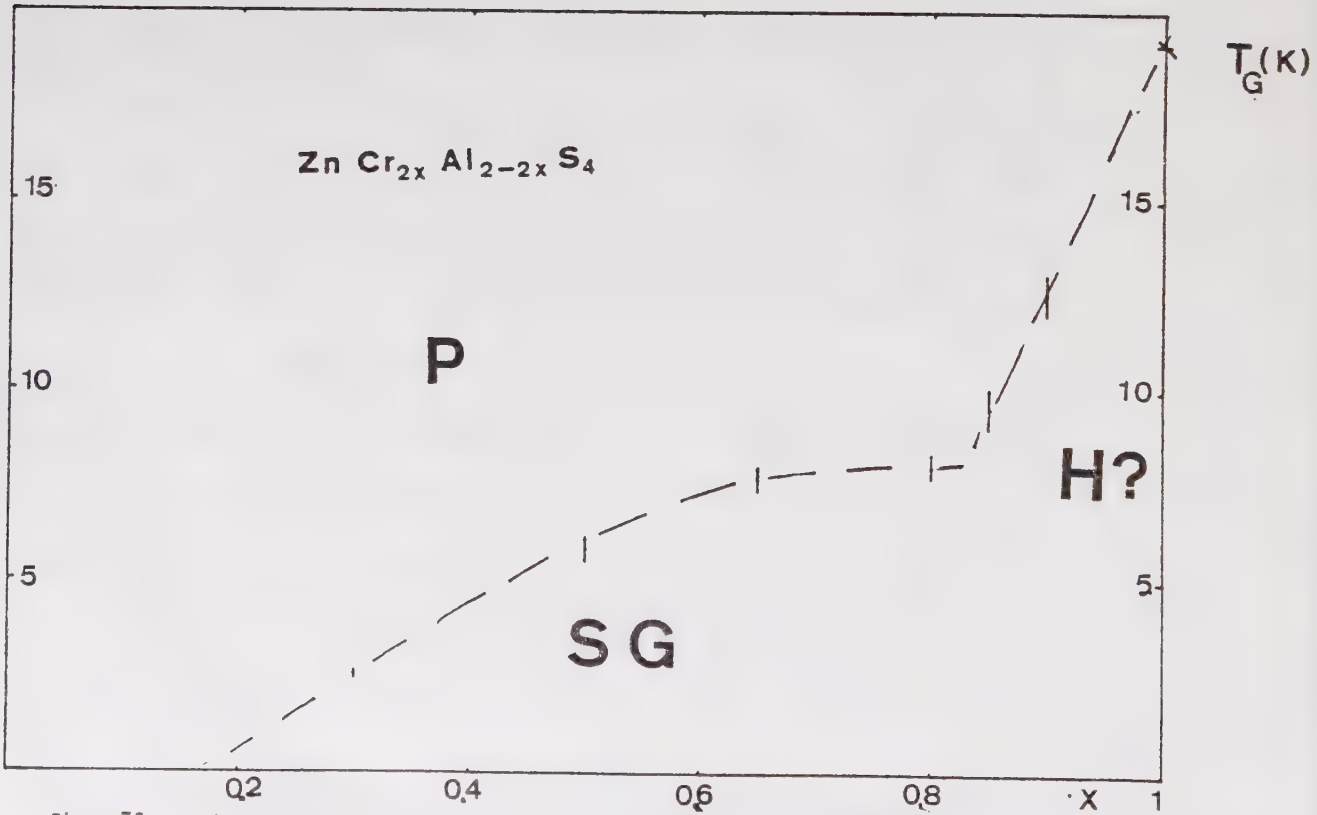


Figure 73 : Diagramme de phase : Variation avec la concentration en ion magnétique de la température de transition ; P . designe la phase paramagnétique , S.G. la phase verre de spin et H ? une phase supposée hélimagnétique .

X	C (Uem K/Mole Cr^{3+})	$n=C/C_o$	Θ (K)
0.30	1.704	1	-10.43
0.50	4.878	2.87	-34.90
0.65	5.417	3.19	-42.15
0.80	7.34	4.32	-51.38
0.85	2.34	1.38	- 57
0.90	5.029	2.96	- 81

Caractéristiques de la loi de Curie-Weiss observée au dessus de T_g .

3) Discution des résultats

Température T_g :

Les températures de gel observées dans ce système sont deux fois moins élevées que dans le système ferromagnétique. L'évolution en fonction de la concentration est cependant similaire : on obtient un plateau à partir de 60% et vers les faibles concentrations la courbe s'extrapole à 0 pour une concentration de l'ordre de 20%.

On voit que ce système possède lui aussi un domaine d'existence de la phase verre de spin très étendu.

Température T_N :

Dans le cas des composés très concentrés, nous avons identifié la température du maximum de susceptibilité à une transition vers une phase magnétique complexe ; le composé pur $Zn\ Cr_2\ S_4$ présente une phase hélimagnétique ; la dilution des atomes magnétiques doit perturber cette phase. La question est de savoir s'il existe encore un ordre magnétique à longue distance, si perturbé soit-il.

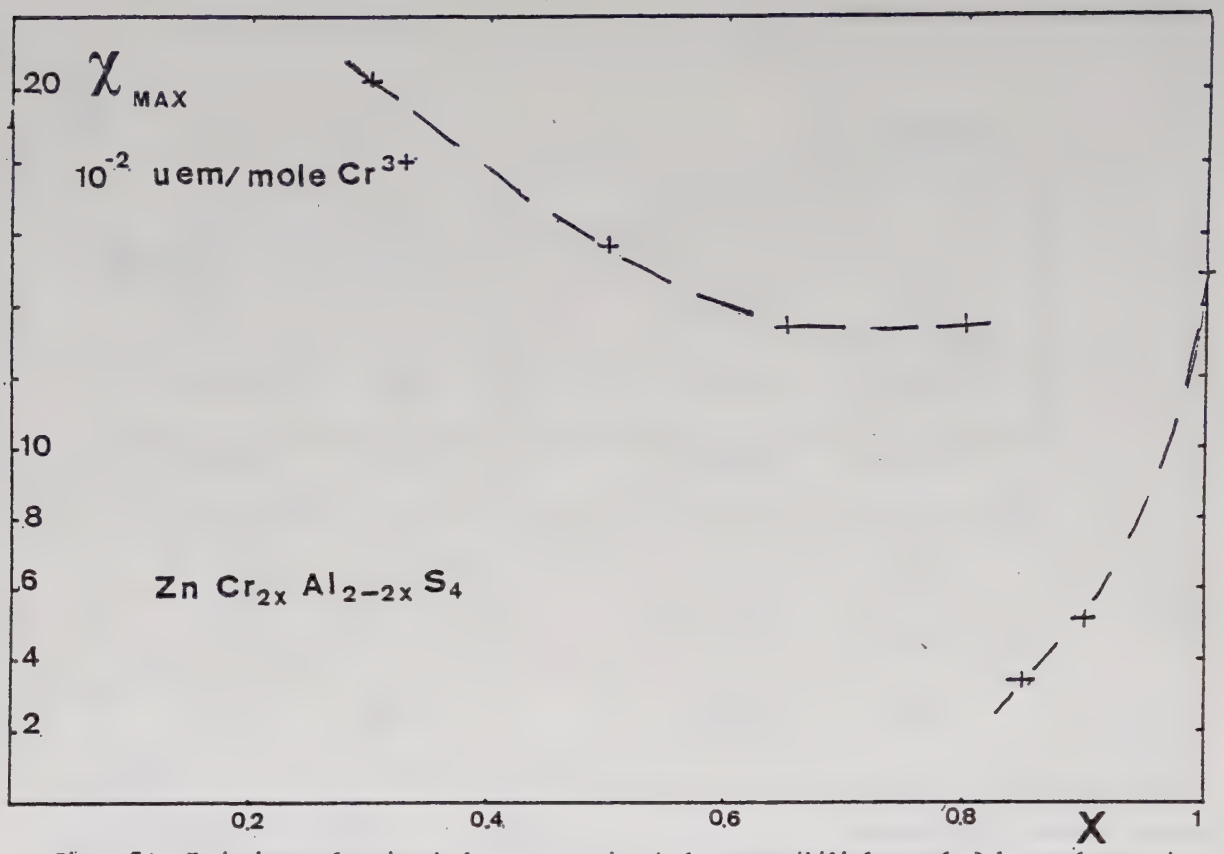


Figure 74 : Variation en fonction de la concentration de la susceptibilité mesurée à la température de transition (T_g ou T_N) évaluée par mole d'atome magnétique .

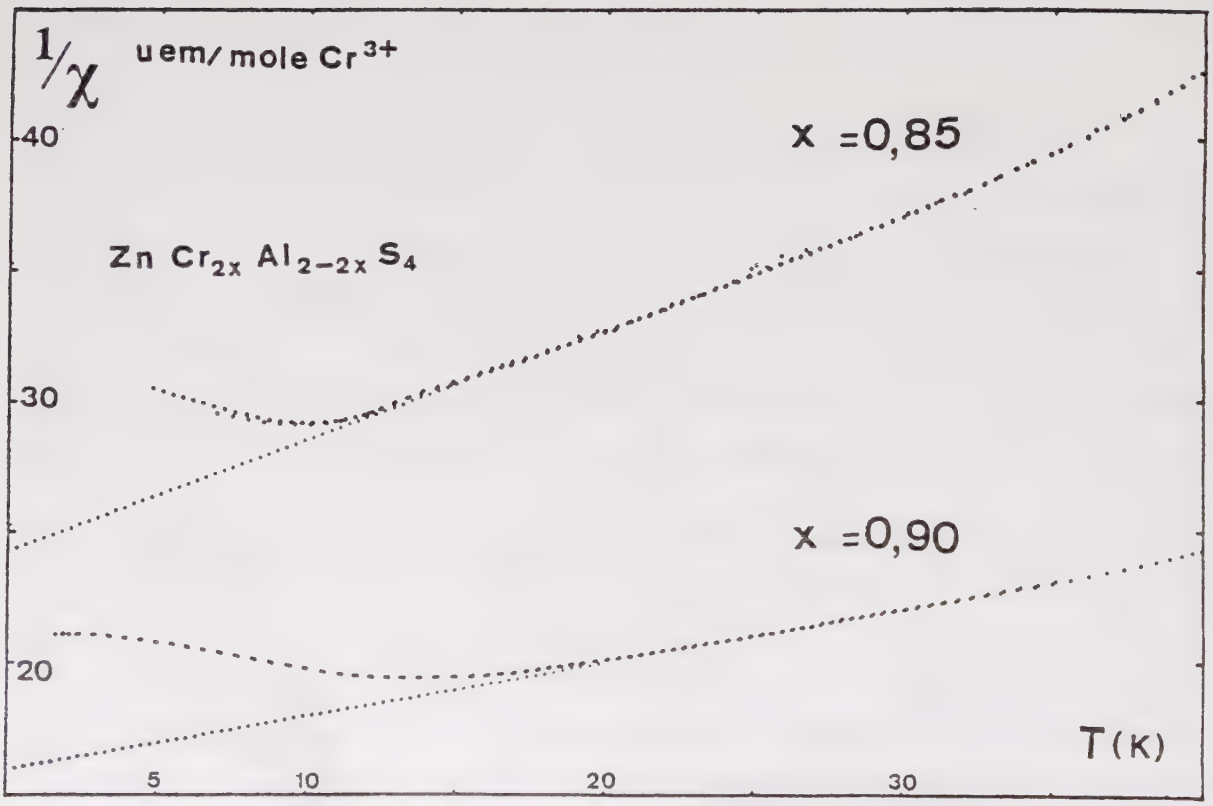


Figure 75 : Variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité des composés de concentration 85% et 90% . Les droites en pointillé montrent l'extrapolation linéaire .

χ_{max} :

Si on analyse la valeur des maxima de susceptibilité, on constate aussi une variation brusque du comportement pour les très fortes concentrations.

Lorsque l'on commence à diluer les atomes magnétiques, on constate une diminution importante de χ_{max}.

Entre les composés à 85 et 80% il y a une très nette augmentation. Elle se poursuit ensuite plus doucement jusqu'à 30%.

L'augmentation de la polarisabilité semble compréhensible par la rupture des couplages antiferromagnétiques avec la dilution. Inversement la diminution pour les fortes concentrations semble indiquer un renforcement des couplages antiferromagnétiques ou un affaiblissement des interactions ferromagnétiques entre premiers voisins. Dans les deux cas, ceci supposerait une structure relativement ordonnée.

Il est à noter que pour les composés dilués, la susceptibilité maximale reste inférieure d'un facteur 2 à 3 à la susceptibilité qu'aurait des spins 3/2 libres et décorrélés aux températures correspondantes ; ceci indique la présence encore très sensible d'interactions antiferromagnétiques ou de la frustration d'interactions compétitives.

Loi de Curie-Weiss :

La présence d'interactions antiferromagnétiques prononcées est mise en évidence par les lois de Curie-Weiss au-dessus de T_g ou de T_N. Ces lois mettent aussi en évidence un ordre magnétique à courte distance.

Les interactions sont mesurées par la température $|\theta|$ de la loi de Curie-Weiss. Cette température augmente régulièrement avec la concentration de 10K à 81K. Ces interactions sont antiferromagnétiques et sont très élevées.

On peut se demander qu'elle est la validité de telles lois de Curie-Weiss observées entre 20 et 40K, ce qui est presque toujours inférieur à θ. On trouve un exemple d'un comportement similaire dans le spinelle oxygéné $Zn\ Cr_2\ O_4$ [8]. La température de Curie de 350K met en évidence des interactions antiferromagnétiques très importantes. Mais ce corps ne s'ordonne qu'à partir de 16K sous l'action d'interactions seconds voisins et d'un changement de structure.

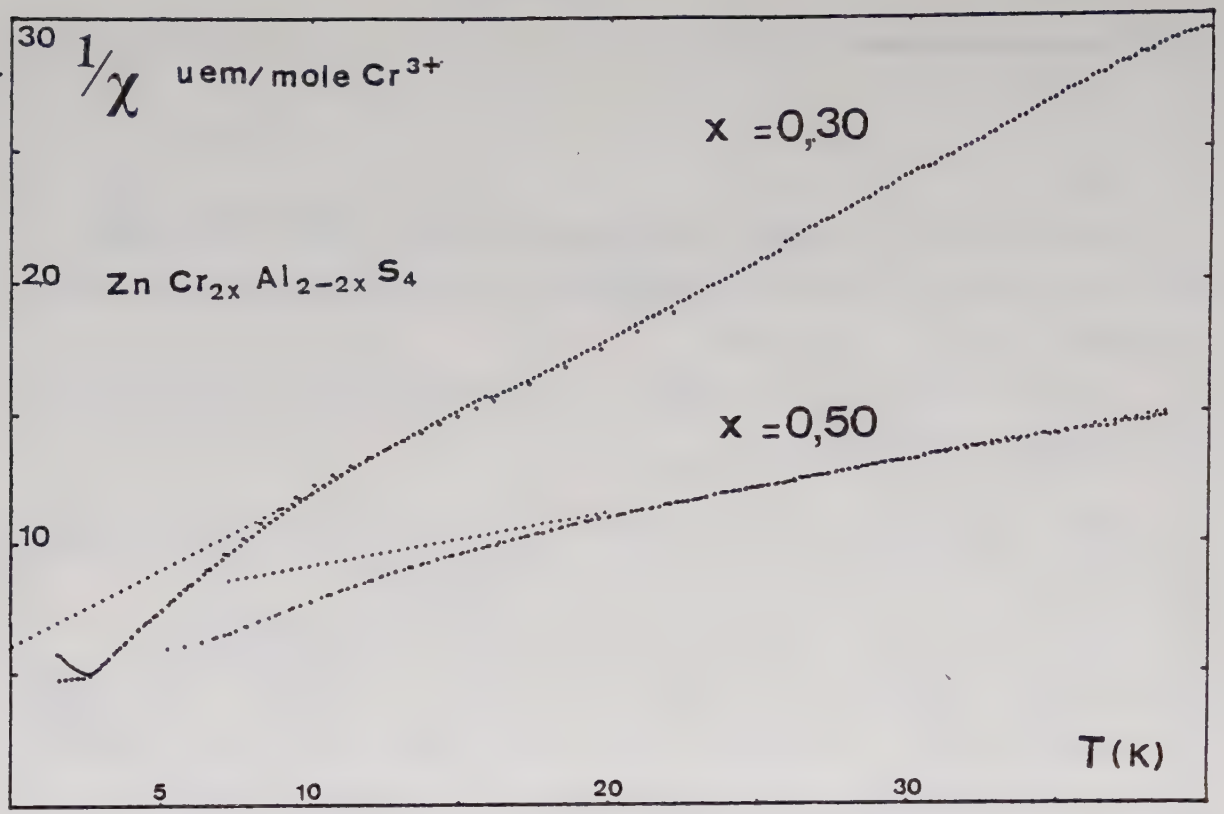


Figure 75 : Variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité des composés de concentration 30% et 50% . les droites en pointillé montrent les extrapolations linéaires faites .

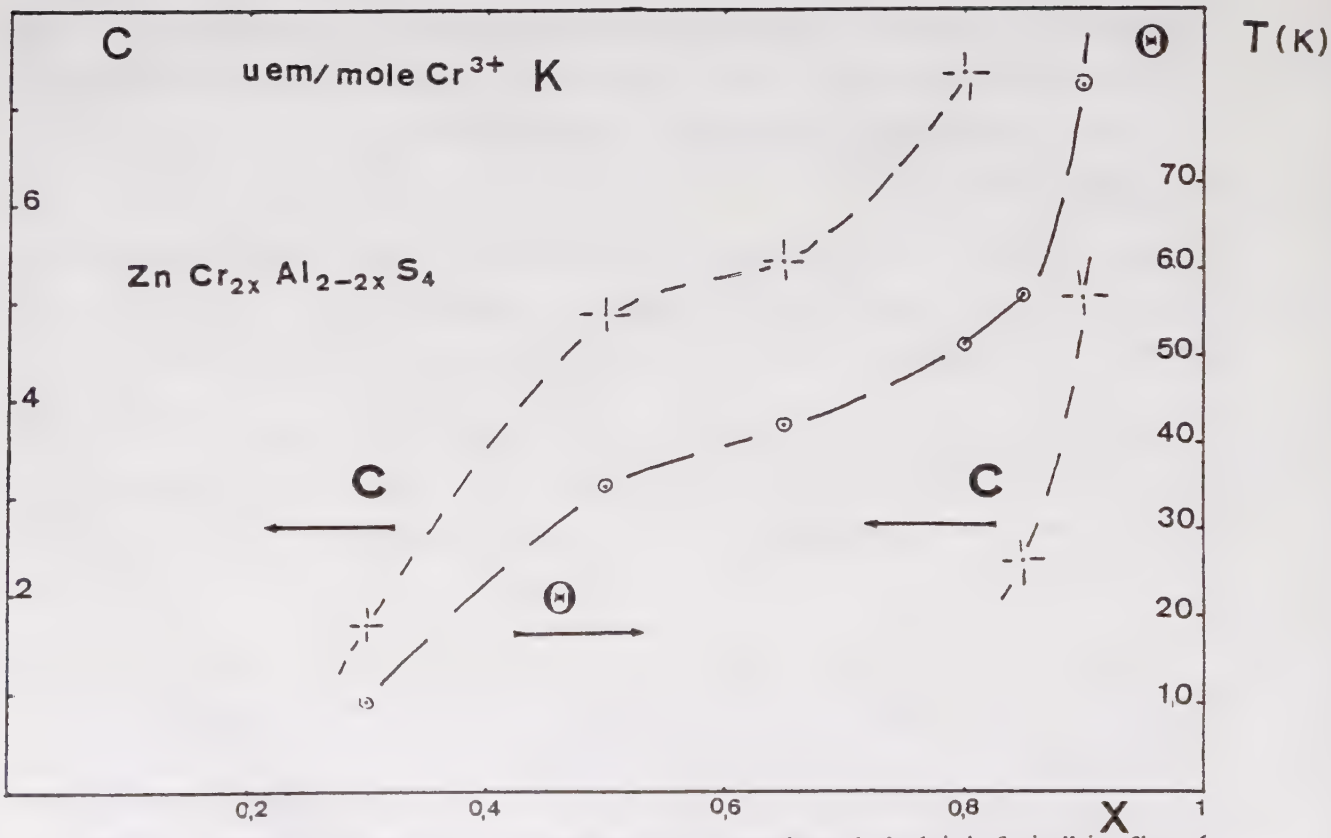


Figure 77: Evolution en fonction de la concentration des paramètres de la loi de Curie-Weiss Observée pour des températures immédiatement supérieures à celle de la transition (T_g ou T_N) . Les croix concernent la constante C de la loi et les ronds la température caractéristique . Les constantes C sont à comparer à la valeur observée pour des spins libres $C_o = 1.875$.

On a vu que ceci peut s'interpréter comme une conséquence de la frustration élevée des interactions négatives sur le réseau spinelle pour les premiers voisins.

Dans le cadre du modèle d'amas qui nous a servi à présenter les résultats du système ferromagnétique, il faudrait donc admettre pour ce système antiferromagnétique une frustration importante des interactions entre amas. Cette frustration serait due aux interactions négatives et à la structure désordonnée des amas.

On doit cependant noter une exception pour le composé le plus dilué (30%) où les interactions antiferromagnétiques entre amas sont les plus faibles (10K). De ce fait son comportement se rapproche plus des composés au cadmium.

On observe ici, à partir d'une température égale en valeur absolue à θ, des déviations à la loi de Curie-Weiss. Ceci pourrait être dû à des corrélations entre les amas, ce qui suppose une frustration faible. La faiblesse de cette frustration doit être lié à la dilution élevée (cf. la polarisabilité importante des ions Cr^{3+} dans de corps) et à la faiblesse des interactions magnétiques. On peut remarquer inversement que dans le cas des composés très concentrés la loi de Curie-Weiss est suivie jusqu'à T_N.

Constante de Curie C :

On observe pour ces constantes de Curie un changement brusque à l'apparition de l'ordre magnétique à partir de 85% de chrome.

Pour les exposés dilués (30% → 80%) la constante C augmente avec la concentration. Elle est cependant faible et montre de ce fait la prépondérance des interactions antiferromagnétiques. Le cas le plus flagrant est le composé le plus dilué (30%) où elle est exactement égal à C_o la constante des ions libres. Cette situation se retrouve dans les verres de spins métalliques présentant des interactions antiferromagnétiques tel Ag Mn 20% [7].

Pour les composés plus concentrés : On constate entre 80 et 85% une brusque diminution de C que l'on peut associer à l'apparition de l'ordre magnétique et un renforcement des couplages antiferromagnétiques.

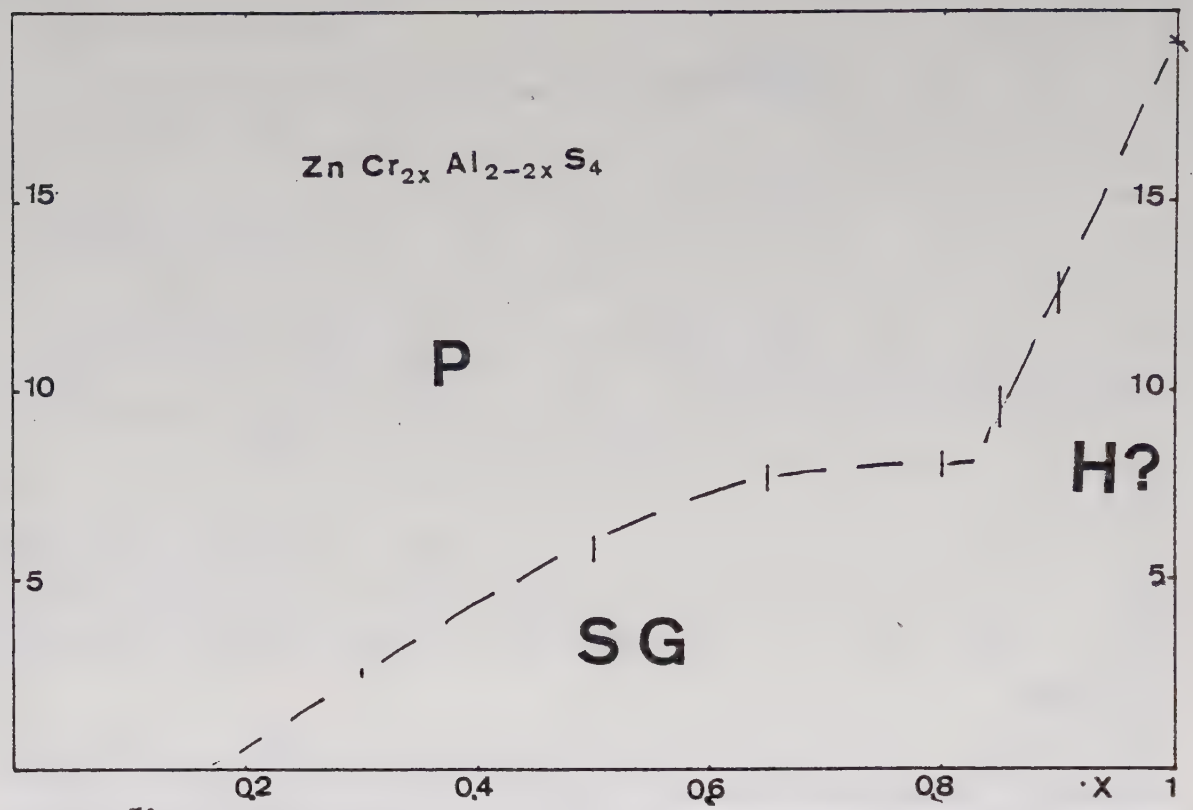
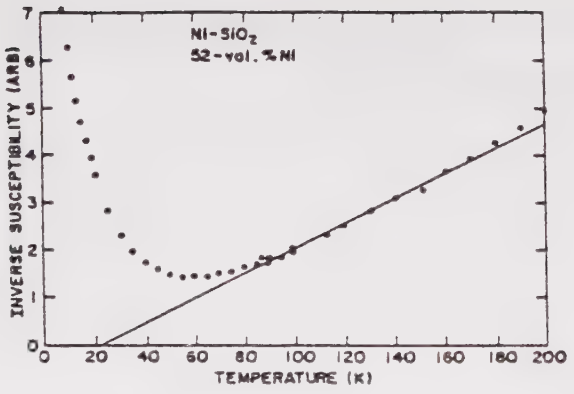
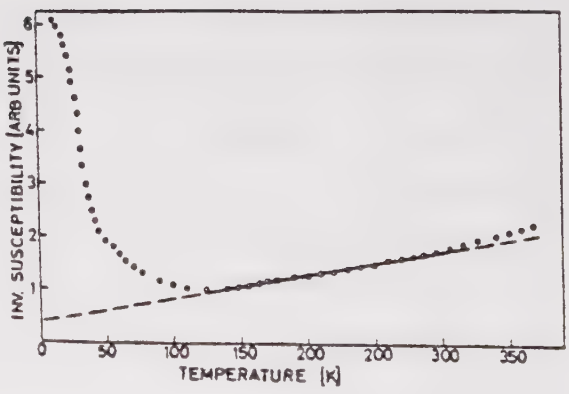


Figure 78: Diagramme de phase : Variation avec la concentration en ion magnétique de la température de transition ; P . designe la phase paramagnétique , S.G. la phase verre de spin et H ? une phase supposée hélimagnétique .



A



B

Figure 79 : Inverse de la susceptibilité de deux composés superparamagnétiques : $Ni\text{-}SiO_2$ (A) et Fe_3O_4 Ferrofluid (B)

J. Glitteman et al Phys. Rev. B 9(74) 3891

F. Soffge et al J. of M.M.M. 24(81) 54

4) Diagramme de phase

L'étude de toutes ces grandeurs conduisent de façon cohérente vers le diagramme de phase proposé :

* Une ligne de transition phase paramagnétique-phase ordonnée supposée hélimagnétique très pentue entre 85% et 100% d'atomes magnétiques.

* Une ligne de transition phase paramagnétique-phase verre de spins entre 20% et 80%. La forme de cette ligne de transition ressemble à celle observée dans le système ferromagnétique : même concentration de disparition de la phase verre de spins, même saturation de T_g à partir de 60%.

Remarques sur le superparamagnétisme des grains fins :

Des études se développent encore actuellement pour étudier le comportement superparamagnétiques des grains fins. Ces études permettent de mesurer les caractéristiques de ces grains fins, comme leurs volumes moyens.

On trouve dans ces composés le même type de comportement que celui que nous venons de présenter dans les spinelles dilués. On trouve aussi des comportements où les interactions entre les différents grains sont ferromagnétiques et le cas où ces interactions sont négligeables. Les origines de ces interactions ne sont pas toujours très précises.

Références

F. Sorge et al., J. of M.M.M. 24 (1981) 54

J. Gittleman et al., Phys. Rev. B 9 (1974) 3891.

B. SUSCEPTIBILITES ALTERNATIVES

I. Système $Cd\,Cr_2\,S_4$ - $Cd\,In_2\,S_4$

Nous avons pu effectué plusieurs séries de mesures sur ce système tant dans la phase verre de spins que dans les phases ferromagnétiques. Les résultats de ces mesures confirment en tous points ceux des mesures continues, quant aux différents comportements observés. Ils ont permis de surcroit d'affirmer l'étude de la phase verre de spin et de mettre de nouvelles transitions en évidence.

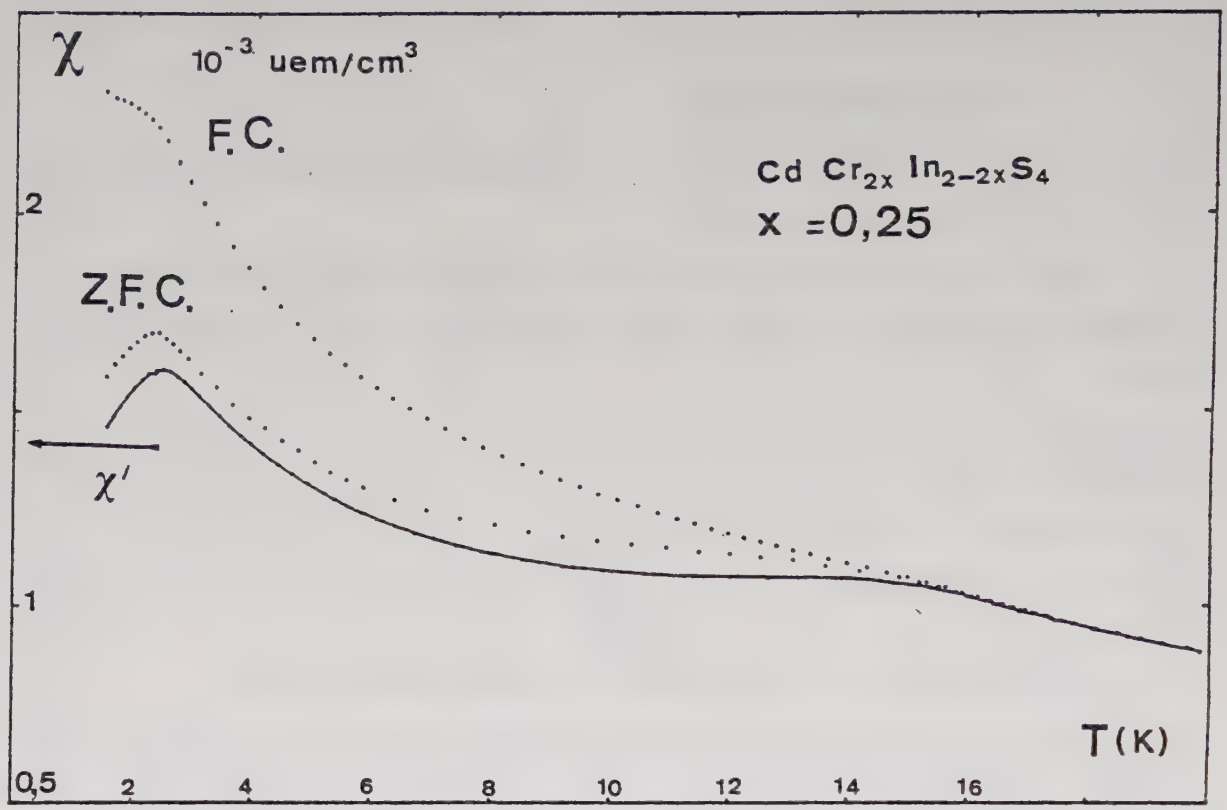


Figure 80 : Susceptibilité alternative du composé de concentration 25 % du système au Cadmium (courbe continue) on a reporté en pointillé les mesures continues . Echelle de température et de susceptiblité dilatées.

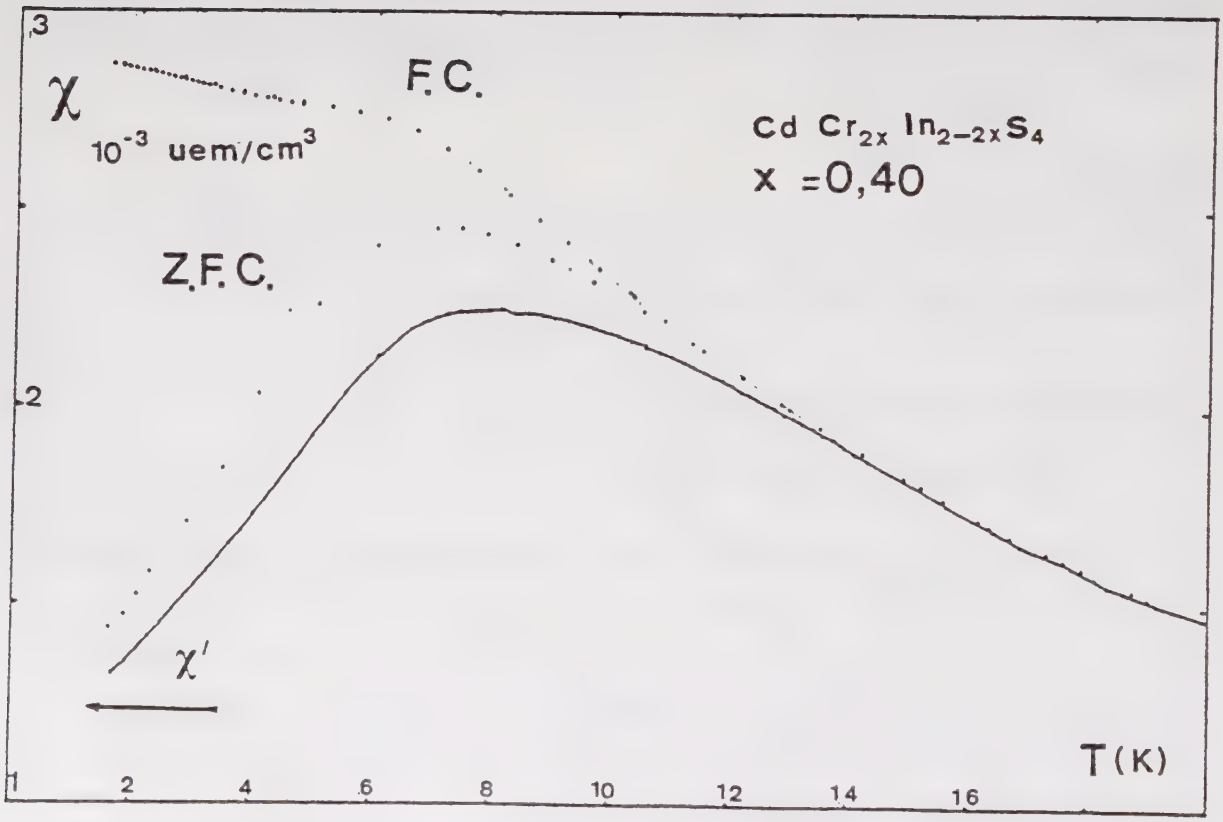


Figure 81: Susceptibilité alternative du composé de concentration 40% , en fonction de la température . En pointillé les resultats continus .Echelles de température et de susceptibilité dilatées .

Nous distinguerons ici aussi, plusieurs gammes de concentrations pour présenter les résultats.

1) Concentrations inférieures à 90%

Les composés présentent une phase verre de spins à basse température. Nous avons étudié 4 corps : 25, 40, 80, 85 %. Les deux composés les plus dilués 25% et 40% présentent, dans leurs mesures continues, de fortes irréversibilités au-delà de T_g.

Ces irréversibilités sont entièrement confirmées par les mesures alternatives.

Dans le composé à 25% de chrome la susceptibilité alternative a la même variation que la susceptibilité continue "Z.F.C." : Maximum prononcée à 2,42 K et rupture de pente à 15K. Les trois susceptibilités ("Z.F.C.", "F.C." et alternative) se confondent à partir de cette température T_i de 15K.

Le composé à 40% présente le même comportement : Les trois susceptibilités se confondent à partir d'une température sensiblement égale à T_i. On constate une fois encore l'importance du temps de mesure si la température est inférieure à T_i.

Ces résultats permettent d'étayer les conclusions déjà tirées des courbes continues :

* Le maximum de la susceptibilité alternative et "Z.F.C." laisse supposer une phase verre de spin à basse température.

* Irréversibilités très marquées pour les températures intermédiaires.

* Présence d'une phase superparamagnétique à haute température.

Pour les composés plus concentrés 80 et 85% nous avons réussi à mesurer les deux composantes de la susceptibilité :

χ' composante en phase avec le champ

χ'' composante en quadrature de phase avec le champ.

Comme dans le cas précédent, la mesure des composantes en phase χ' confirme les résultats obtenus par les mesures continues, "Z.F.C.".

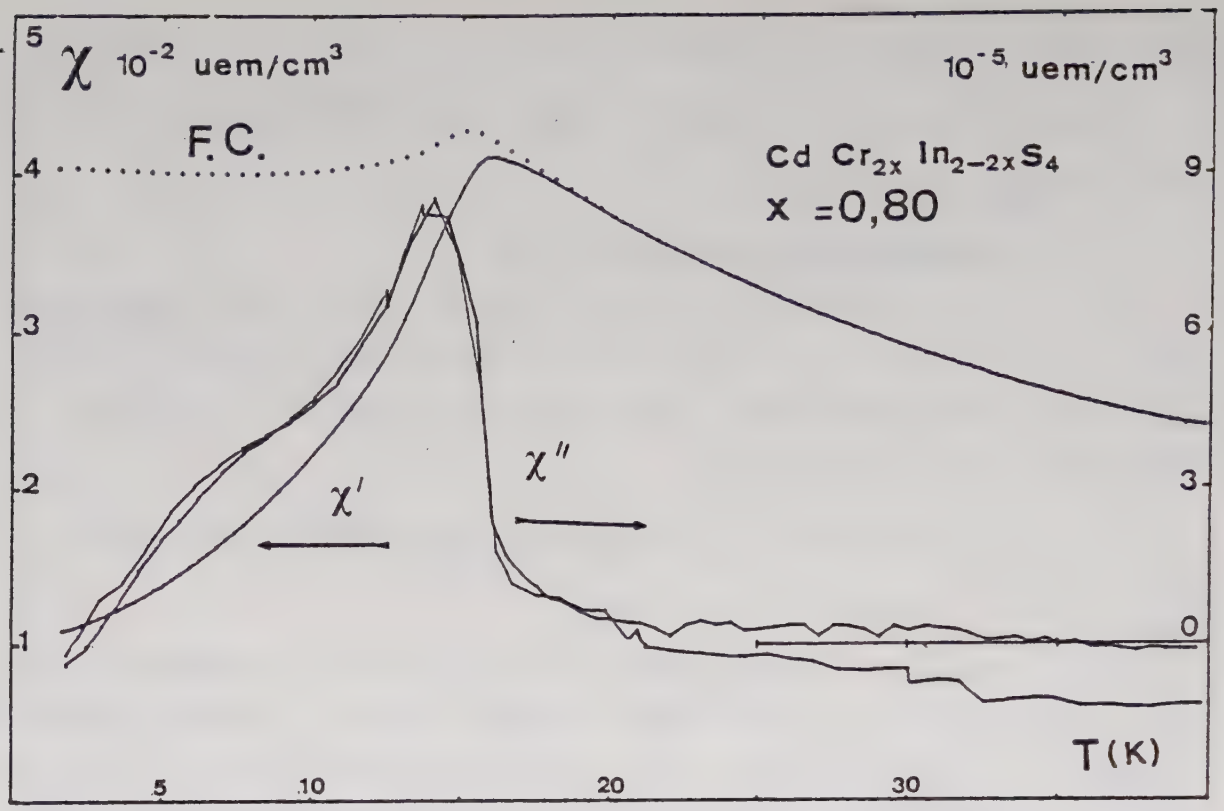


Figure 82 : Susceptibilités alternatives du composé à 80 % de Chrome . χ' est la composante en phase ; χ'' la composante en quadrature ; on a représenté deux passages en χ'' , ce qui montrela dispersion experimentale . Le trait continu représente le zéro de χ'' . On a représenté en pointillé la courbe continue " F.C." .

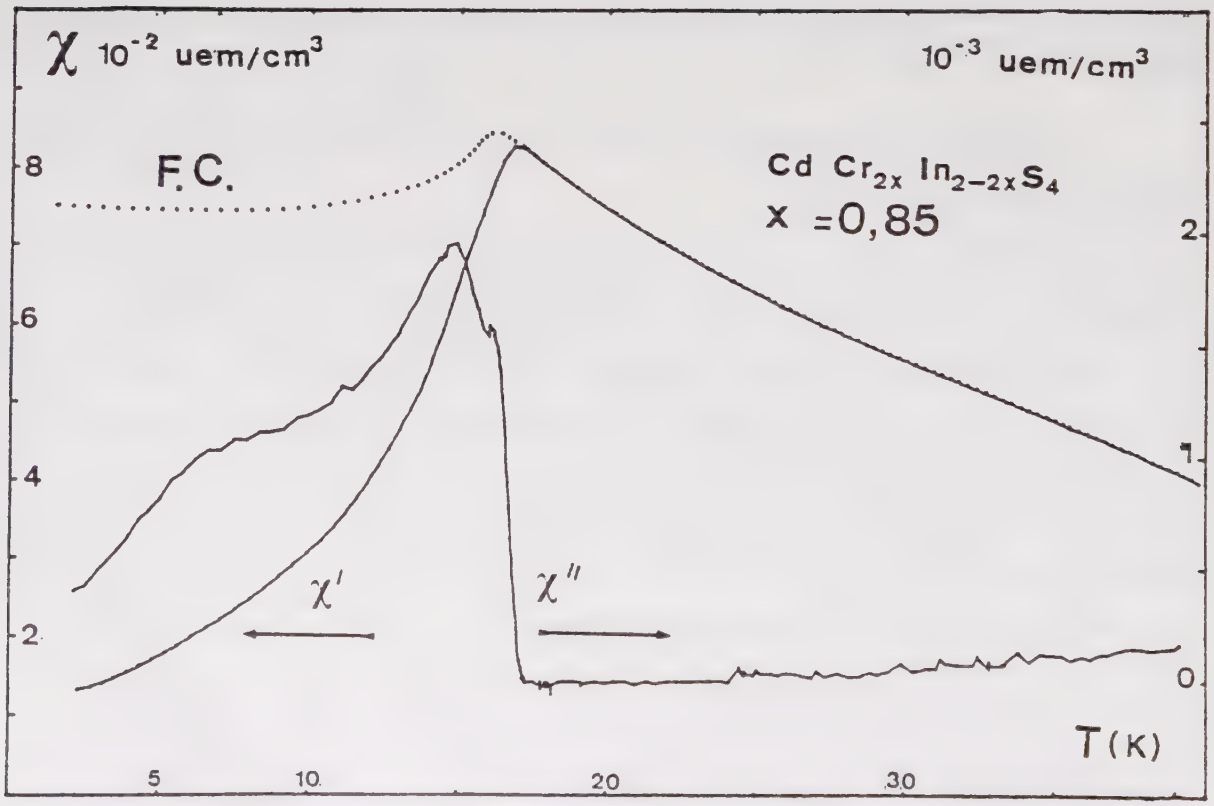


Figure 83 : variation en fonction de la température des susceptibilités en phase χ' et en quadrature χ'' du composé à 85 % de Chrome . Noter les deux échelles et le zéro decalé pour χ'' . On a représenté en pointillé la courbe continue " F.C. " .

On observe un maximum de la susceptibilité pour une température T_g presque identique, une brusque décroissance pour les températures inférieures et un accord parfait pour les températures plus élevées.

Il existe un léger décalage entre les températures des maxima alternatifs et "Z.F.C.". Ce décalage est précisé plus loin, en fonction de la fréquence.

χ'' composante hors phase de la susceptibilité

La composante χ'' possède un maximum qui correspond, en température, à l'inflexion de la courbe de la composante χ'.

A la température T_g du maximum de χ' on constate une diminution brusque de χ'' qui s'annule très rapidement et reste nul pour les températures supérieures.

Il n'y a pas, à proprement parler, d'anomalie de χ'' à T_g. On observe une variation brusque qui s'étale sur 1K soit 6% de T_g et sensiblement centrée autour de cette valeur.

L'apparition de cette composante χ'' à partir de T_g met en évidence des phénomènes de relaxation dont les temps caractéristiques sont supérieures au temps de mesure alternatif, soit typiquement 0.3 s. Ceci confirme les irréversibilités des mesures continues en dessous de T_g. Et la variation brusque de χ'' peut donc apparaitre comme une nouvelle caractérisation de la température de gel T_g. Cette remarque nous servira pour l'étude des composés ferromagnétiques.

Quantitativement, on peut étudier le rapport des deux composantes de la susceptibilités. On a pris la valeur des maxima des deux courbes :

$$80\ \% \qquad \frac{\chi''_{max}}{\chi'_{max}} = 2\ 10^{-3}$$

$$85\ \% \qquad \frac{\chi''_{max}}{\chi'_{max}} = 2.5\ 10^{-2}$$

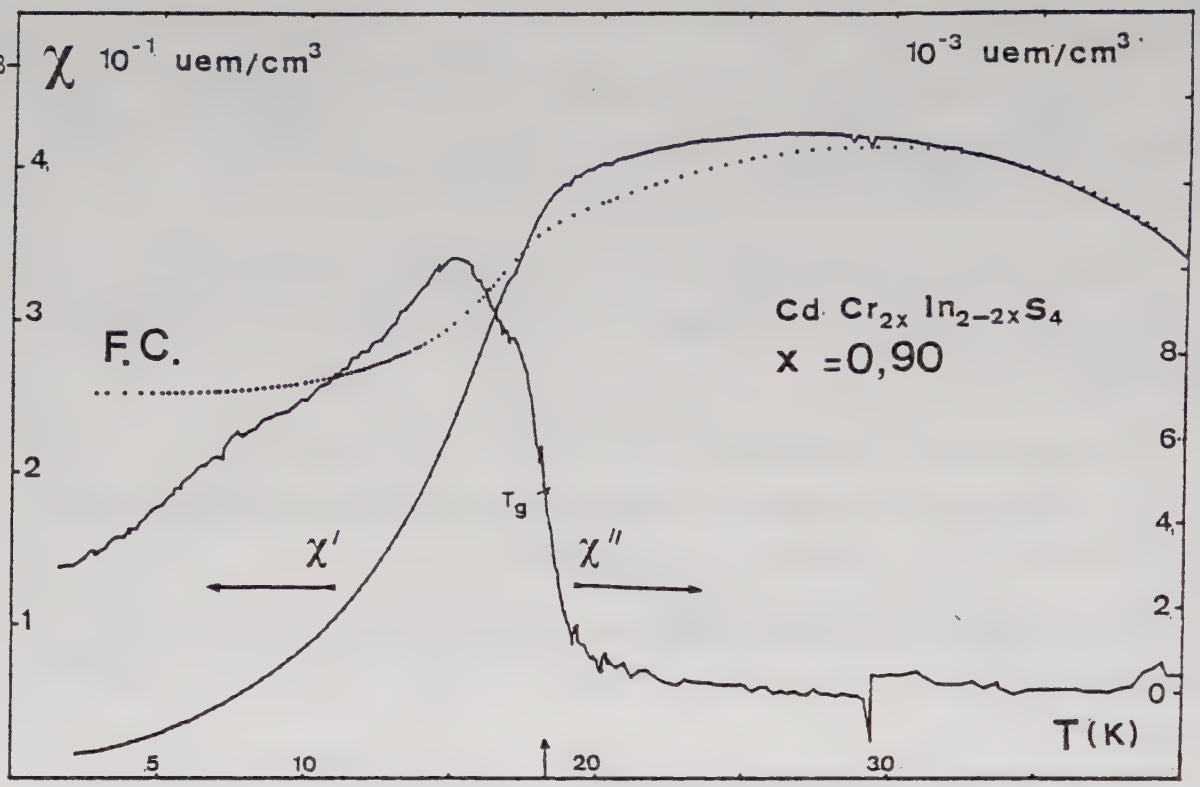


Figure 84 : Susceptiblités alternatives du composé à 90 % d'atome de cHrome Noter les deux echelles différentes pour la composante en phase χ' et la composante en quadrature . ; noter le "plateau" du aux effets démagnétisants . En pointillé la courbe continue " F.C." . On a indiqué sur la courbe de χ" la localisation de la température de gel

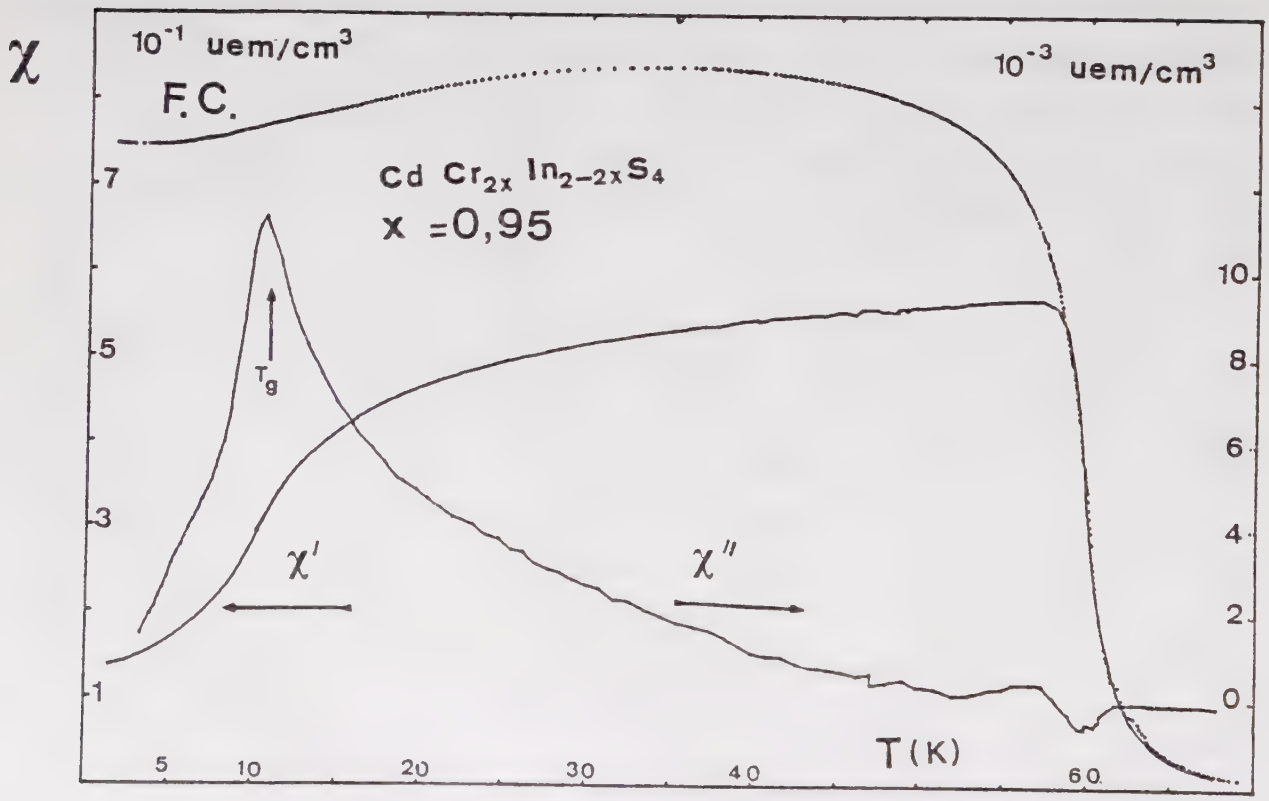


Figure 85 : Variation en fonction de la température des susceptibilités alternatives .Composé à 95 % de Chrome . En pointillé les resultats continus "F.C." . On a noté la température de gel sur la courbe χ"

Le dernier résultat est comparable aux études faites dans un verre de spin métallique $(Ti_{.9}V_{.1})_2 O_3$.

Pour l'instant ces expériences sont l'une des rares références sur des mesures de χ'' dans les verres de spins classiques. Des études ont aussi été faites sur des composés très dilués du système Eu S - Sr S, ainsi que sur des composés ferromagnétique et verre de spin du système Eu S - Gd S.

2) Composés ferromagnétiques

Pour ces composés, les mesures alternatives ont été très utiles pour préciser leurs comportements magnétiques à basse température. Les mesures ont été effectué avec des champs excitateurs très faibles : 10^{-4}G, parfois moins.

Les résultats sont qualitativement identiques pour les trois composés étudiés de concentration 90, 95 et 98%.

On observe, après une transition ferromagnétique à haute température, un plateau de la susceptibilité correspondant aux effets de champ démagnétisant ($1/N \simeq 0.4$ Uem/cm^3).

Pour les basses températures on observe une nouvelle diminution de la susceptibilité ; elle est associée à une variation brusque de la composante χ'' en quadrature.

Cette variation de χ'' est similaire à celle observée dans les composés plus dilués ; cependant dans le composé à 95%, la variation est moins brusque et s'étale sur une plus grande gamme de température. Par analogie, nous définissons une température de gel T_g de ces composés prise comme le milieu de la variation de χ''. Pour le composé à 95% nous avons pris T_g égale à la température du pic de χ''.

On peut remarquer aussi dans ce composé un accident de χ'' à la transition ferromagnétique, effet que nous n'avons pas observé dans les autres composés. Ces résultats sont comparables aux expériences faites sur le $Eu_{.7}\ Gd_{.3}\ S$ [12].

Cette température T_g correspond aussi à l'amorce de la diminution de χ' mais ce critère est moins précis.

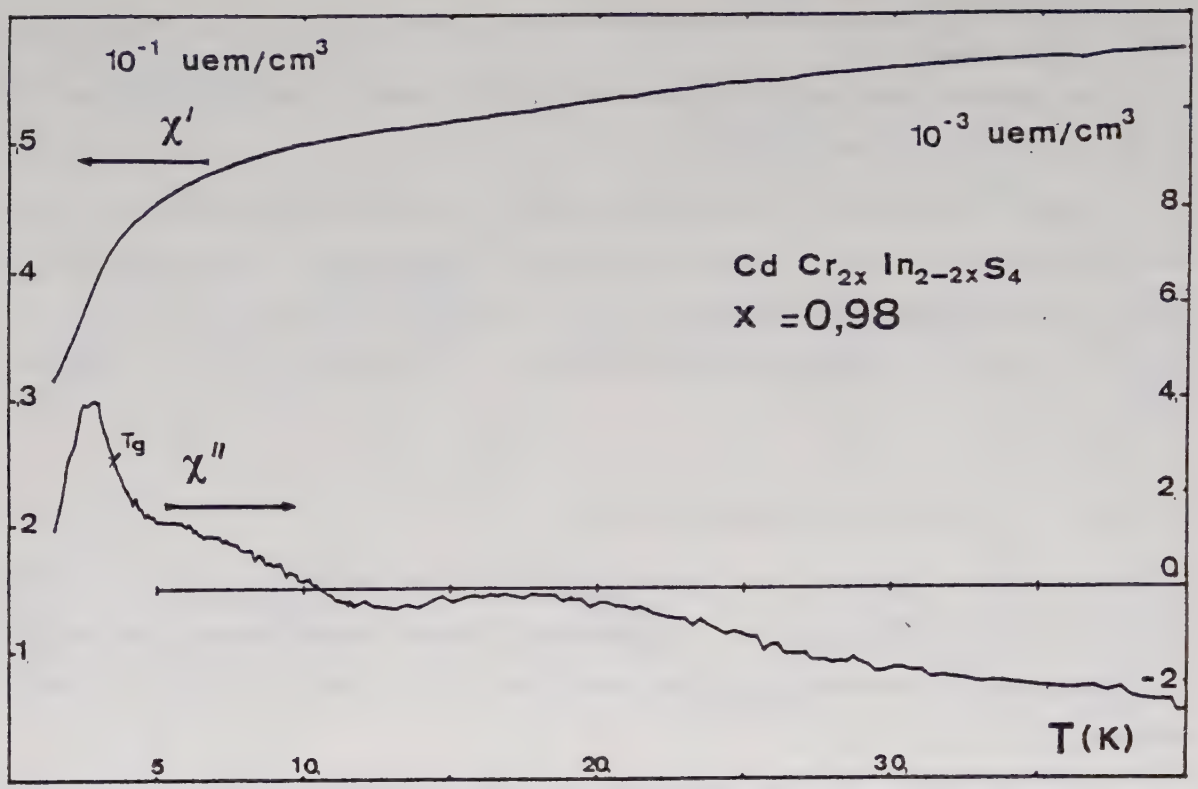


Figure 86: variation en fonction de la température des susceptibilités alternatives du composé à 98 % de chrome . le trait continu représente le zéro de la composante en quadrature . On a noté sur cette courbe le point qui nous sert à définir la température de gel de ce composé .

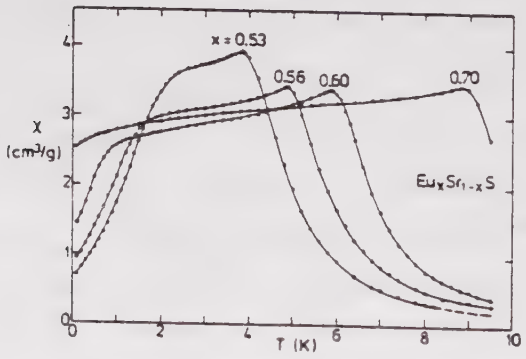


Figure 87 / Temperature dependence of the ac susceptibility in $Eu_xSr_{1-x}S$ with $x = 0.53, 0.56, 0.60$ and 0.70.

H. Maletta et al Ref. 14 .

Il reste que la ressemblance entre les courbes de χ'' nous pousse à croire à l'apparition d'une phase gelée à basse température.

La comparaison de χ' avec la susceptibilité continue "F.C." dans la phase ferromagnétique de 90% montre une réponse plus élevée en alternatif. Ceci met peut être en évidence des effets de relaxations rapides que nous n'avons pu étudié. Les mesures continues sont cependant stables et reproductibles. Nous n'avons pas eu le temps non plus de mesurer en continu le composé à 98%.

En dernière remarque on peut dire aussi qu'il serait intéressant de mesurer dans les mêmes conditions (champs faibles, mesures continues et alternatives) le spinelle pur Cd Cr_2 S_4. Ceci permettrait de comparer les propriétés des composés dilués au composé pur.

Comparaison avec le système Eu_x Sr_{1-x} S :

Ces susceptibilités alternatives peuvent être comparé à celle du système Eu_x Sr_{1-x} S dans la gamme de concentration equivalente où le ferromagnétisme apparait, i.e. à partir de 51% [14]. Pour des concentrations allant de 51 à 70% les susceptibilités alternatives de ce système montrent un comportement similaire : transition ferromagnétique, décroissance à basse température associée à l'apparition d'une phase verre de spins. Le comportement verrre de spins est confirmé par la disparition des raies d'ordre dans les spectres de diffraction de neutrons : l'influence sur les susceptibilites alternatives d'un champ continu rappelle aussi le comportement verre de spins.

A défaut de résultats de neutrons, l'analogie avec ce système et l'analyse de nos courbes de χ' et de χ'' nous poussent à croire à l'apparition d'une phase verre de spins à basse température.

3) Diagramme de phase

Les résultats des mesures alternatives corroborent ceux des mesures continues pour les composés très dilués. Le comportement des susceptibilités χ' et χ'' ressemble en tout point à celui des verres de spins métalliques ou isolants.

Ces mesures permettent de plus de tracer une nouvelle ligne de transition entre la phase ferromagnétique et la phase verre de spin. L'extrapolation de cette ligne à température nulle est difficile à faire ; elle

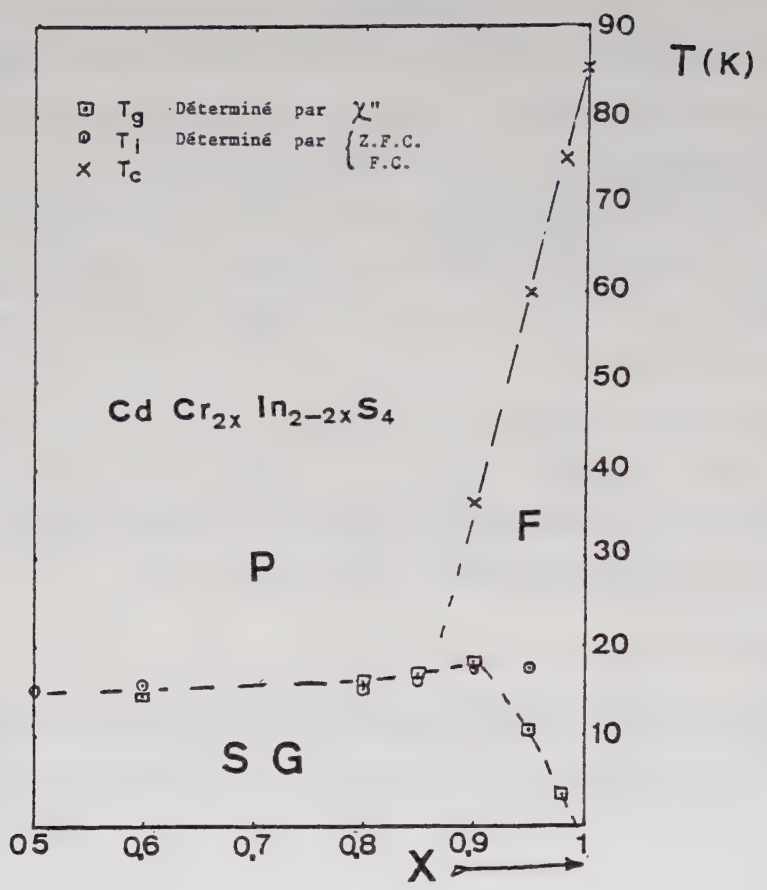


Figure 88 :Détail de la partie haute concentration du diagramme de phase . On a représenté les différentes températures de transition et d'apparition des irreversibilités .

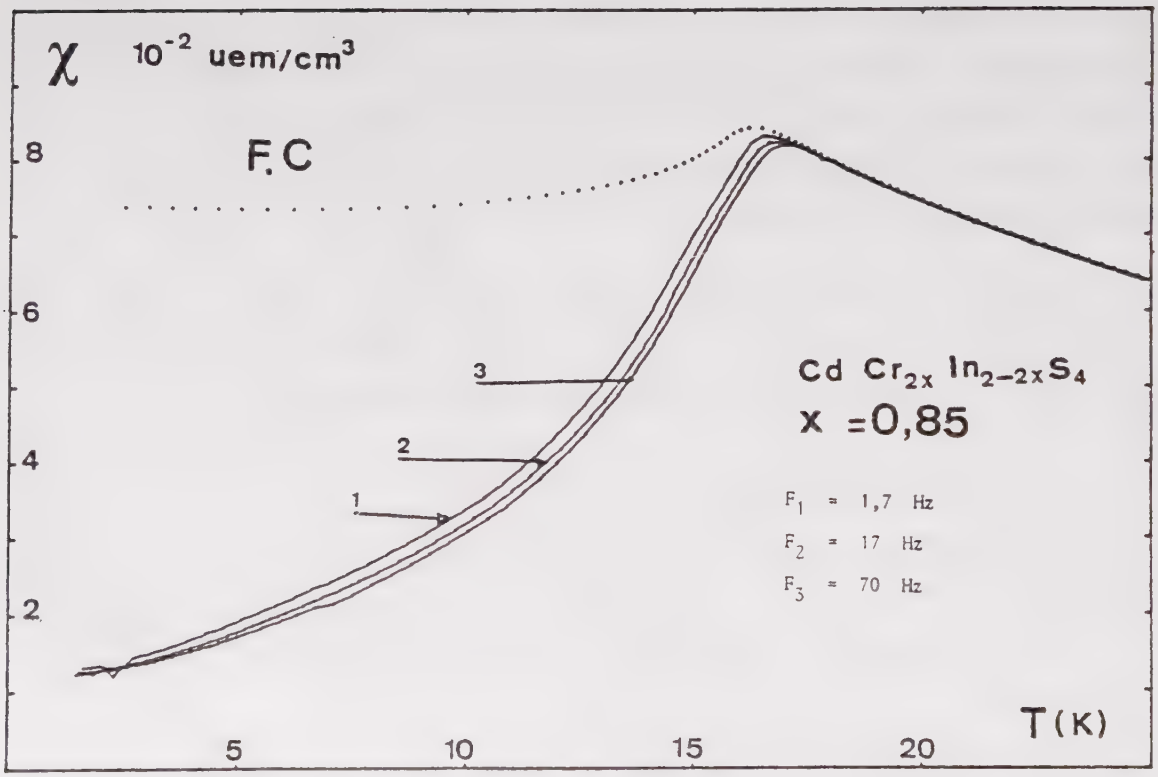


Figure 89 : Variation en fonction de la fréquence de mesure de la susceptibilité en phase du composé à 85 % de Chrome . On constate un léger décalage de la température du maximum . En pointillé la courbe continue "F.C." .

pose le problème du comportement à basse température du spinelle pur $Cd\ Cr_2\ S_4$. Il serait intéressant de savoir si celui-ci présente une phase désordonnée à très basse température. [On peut citer l'exemple d'un tel comportement dans le système [10][11] $Eu\ S_y\ Se_{1-y}$ qui présente pour une valeur de y un comportement verre de spin. Si les atomes magnétiques ne sont pas dilués, on a cependant un désordre introduit par la dilution des atomes diamagnétiques.]

Le diagramme de phase de ce système semble bien déterminé par l'ensemble des mesures de susceptibilité. Cependant la caractérisation des phases et leurs études est loin d'être parfaites. On peut citer quelques problèmes principaux :

* études des composés très dilués ($x < 20\%$)

* étude des composés très concentrés ($90\% < x < 100\%$) tant dans la phase ferromagnétique (mesure d'aimantation, d'hystéresis) que dans la phase verres de spin (études des rémanences etc...).

Le paragraphe sur la relaxation des aimantations thermorémanentes donnera les premières indications que l'on a sur ce dernier point.

Remarques sur les variations des mesures en fonction de la fréquence :

Nous avons effectué quelques mesures à des fréquences différentes de la fréquence utilisée, i.e. 17 Hz. Ces mesures ont été effectué sur deux composés l'un à 85% ne présentant qu'une transition verre de spin, l'autre à 98% possédant une phase ferromagnétique. La gamme de fréquence est limité par la bande passante de l'appareil et nous avons fait des mesures à 1.7 Hz, 17 Hz et 70 Hz.

Le composé à 98% de chrome n'a présenté aucune variation de comportement en fonction de la fréquence, ni pour les températures caractéristiques ni pour la valeur absolue de la susceptibilité ou de sa partie hors phase. Ce résultat étrange a été vérifié un certain nombre de fois.

Par contre, le composé plus dilué présente, quant à lui, une légère variation de la transition en température et en valeur de susceptibilité quand la fréquence varie. On constate aussi une déformation de la susceptibilité hors phase mais elle n'est peut-être pas très significative (problème d'intégration du signal alternatif par l'instrument de mesure). Il reste que la pente maximale de la composante hors phase indique toujours la

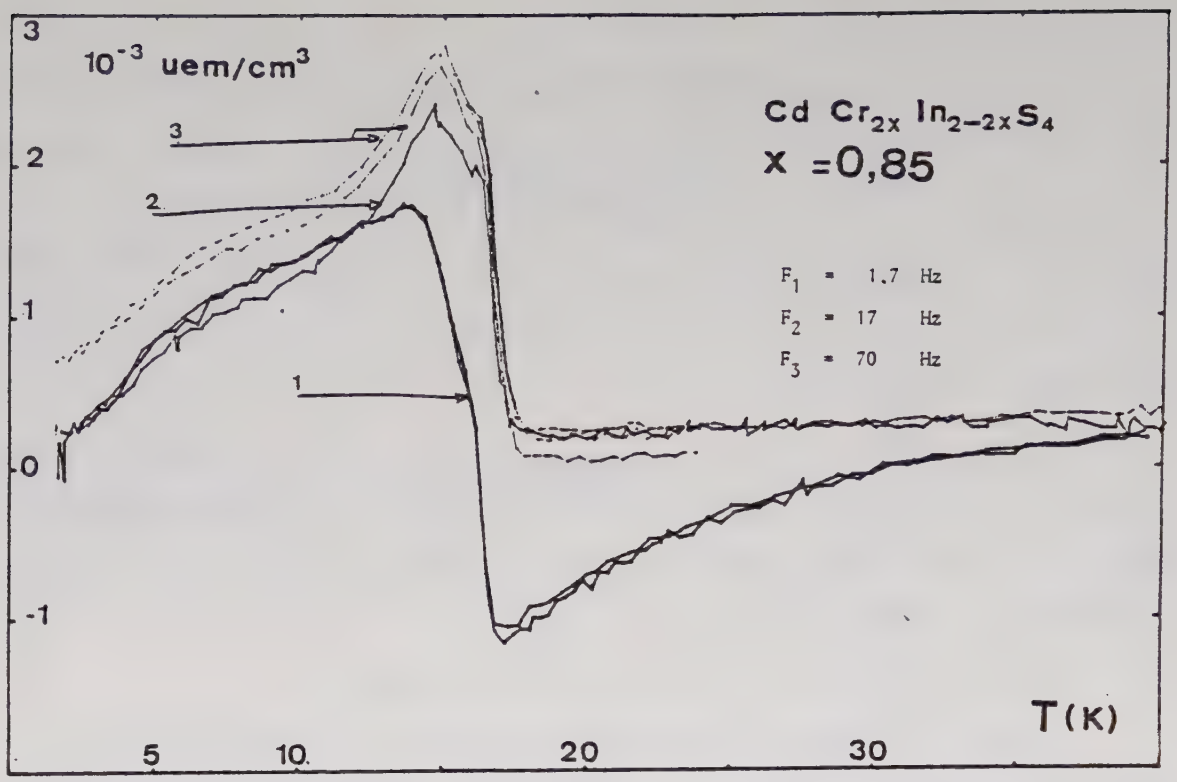
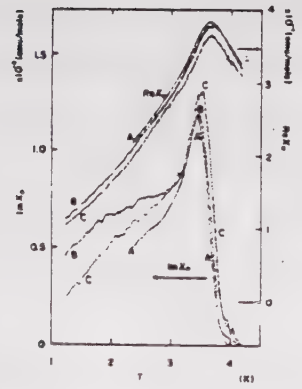


Figure 100 : variation en fonction de la fréquence de la composante en quadrature de la susceptibilité alternative . Composé à 85 % d'atome de Chrome .

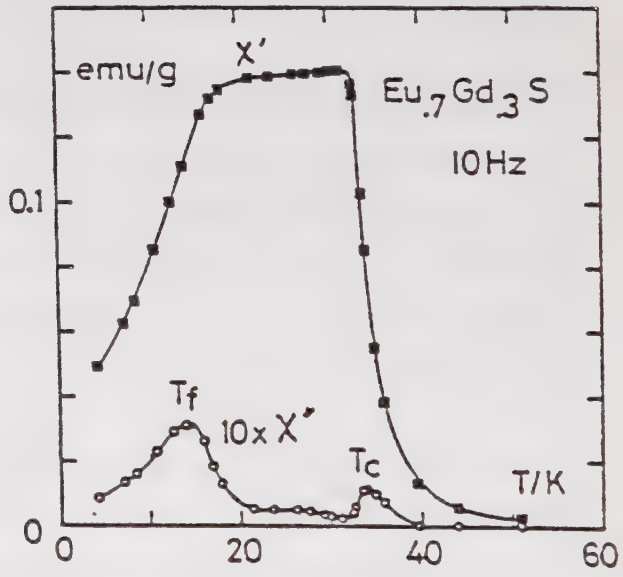


The real and imaginary parts of the susceptibility vs temperature curves. Curves A, B and C were measured at the magnetic field h_0=6 Oe and at frequencies 80, 240 and 480 Hz, respectively.

$(Ti_{0.9}\ V_{0.1})_2\ O_3$

Y. MIYAKO et al

Phys. Soc. Jap. 40(80) p.329



The apparent a.c. susceptibility χ' and 10 times the out of phase component χ'' are reported versus T for $Eu_{0.7}Gd_{0.3}S$. The maxima of χ'' would correspond respectively to the Curie temperature T_c and to the ferromagnetic → spin-glass transition at T_f as shown in fig. 2.

A. Berton et al :

J. of Appl.Phys. 52 (81) p.1763

transition, de façon cohérente avec le maximum de la composante en phase, quelque soit la fréquence. La variation de la température T_g est faible. Des mesures de susceptibilité à plus haute fréquence devraient nous permettre de préciser ce phénomène, qui reste une des pierres d'achoppement de la caractérisation des verres de spins.

Remarques sur la composante hors phase de la susceptibilité des verres de spins :

On trouve dans la littérature une étude exshautive de la susceptibilité alternative en phase des verres de spins : variation avec la fréquence, influence d'un champ continu sur l'arrondissement de la transition. Mais on fait rarement cas de la seconde composante de cette susceptibilité alternative.

Les expériences sur les corps métalliques sont délicates, à cause de la présence d'absorption par les courants de Foucault. Les composés isolants ne posent pas ce problème. Il reste cependant que la mesure de ces composantes est rendue délicates par leur petitesse par rapport à la composante en phase, généralement moins de 10%

On observe généralement, dans ces mesures des variations très brusques aux températures de transition. Certains expérimentateurs tiennent d'ailleurs à voir une divergence de la pente de la composante hors phase à T_g.

Dans le cas des composés présentant une transition ferromagnétique, on observe aussi un accident à la température de Curie qui semble nettement moins accentués, que le précédent.

Références

Y. Miyako et al., J. Phys. Soc. Japan 48 (1980) 329
J. of Appl. Phys. 52 (1981) 1779

A. Berton et al., J. of Appl. Phys. 52 (1981) 1763

Lundgren, J. of M.M.M. 25 (1981) 33.

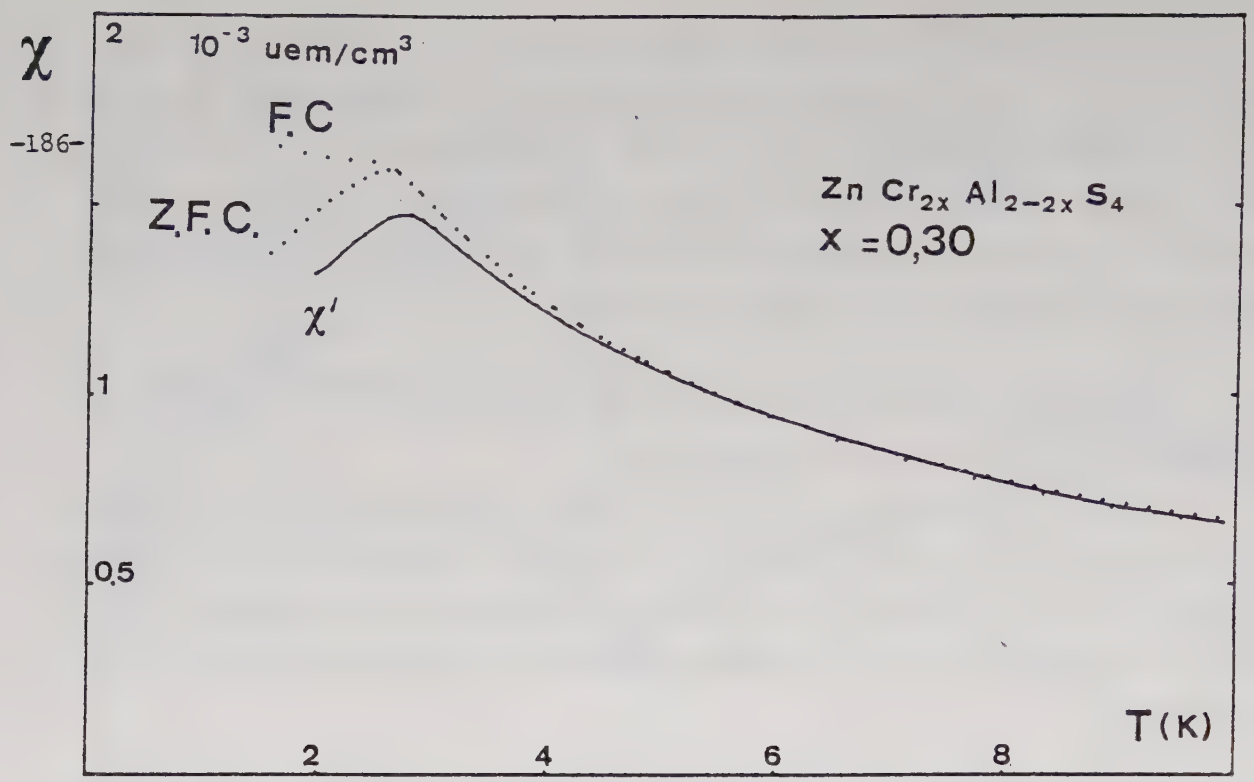


Figure 101 : Variation en fonction de la Temprérature de la susceptibilité alternative du composé à 30 % de Chrome du système au Zinc . Les points représentent les mesures continues "Z.F.C." et "F.C." .

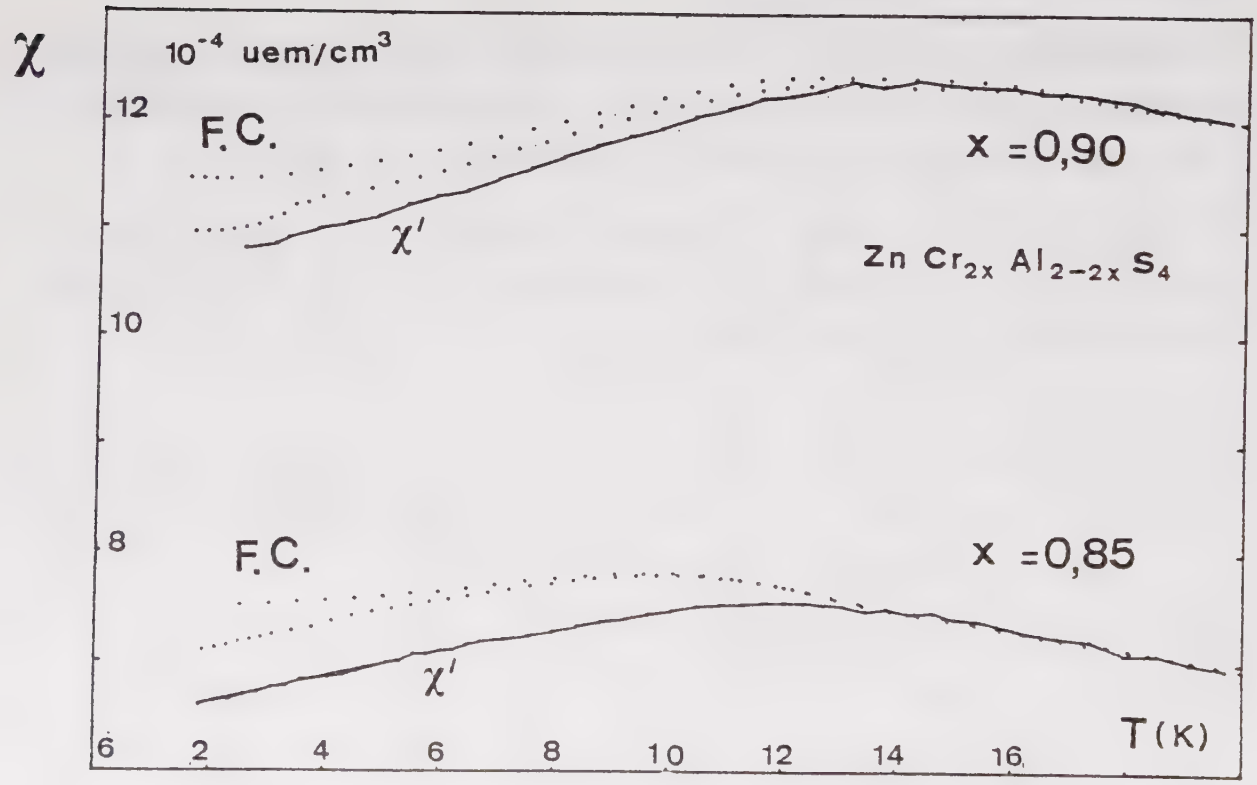


Figure 102 : Variation en fonction de la température de la susceptibilité des composés à 85 % et 90 % de chrome .(courbes continues) . les points représentent les mesures continues " Z.F.C." et "F.C." . Echelles dilatées en température et en susceptibilités .

II. Le système $ZnCr_2S_4 - ZnAl_2S_4$:

Nous avons tenu à poursuivre en parallèle l'étude des deux systèmes, jusque dans les mesures alternatives.

Nous avons étudié un composé présentant un comportement verre de spin et deux composés présentant les susceptibilités plus complexes à 85 et 90%.

Les résultats confirment ici aussi les conclusions tirées des mesures continues.

1) Composé verre de spin

C'est le composé dilué à 30%. Il possède un pic de sa susceptibilité alternative à T_g. L'écart entre la courbe alternative et la courbe "Z.F.C." met en évidence des relaxations de l'aimantation sur des temps compris entre 0.4 s (mesures alternatives) et 10 s (mesures continues). Ces effets de relaxation semblent légèrement se poursuivre au delà de T_g.

2) Composés concentrés

Dans le cas des composés très concentrés les susceptibilités alternatives présentent un maximum très arrondi. Elles recouvrent les résultats continues pour les hautes températures. Pour les basses températures, l'écart entre les courbes continues et alternatives confirment la présence d'irreversibilités des mesures continues et la présence de relaxations des aimantations. Tous ces résultats étaient déjà pressenties dans l'exploitation des résultats continus.

Les susceptibilités sont très faibles ; et il n'a pas été possible de mesurer les composantes χ'' de ces composés.

Nos simples mesures de susceptibilités ne sont pas en mesure de préciser la ligne de transition entre une phase ordonnée et une phase désordonnée dans les composés concentrés. Ceci sera possible éventuellement par les mesures par les mesures de diffraction de neutrons actuellement en cours.

On ne reviendra pas sur le diagramme de phase que ces mesures confirment.

Proverbe arabe : *"La mémoire est aussi vieille que le malheur de l'homme"*

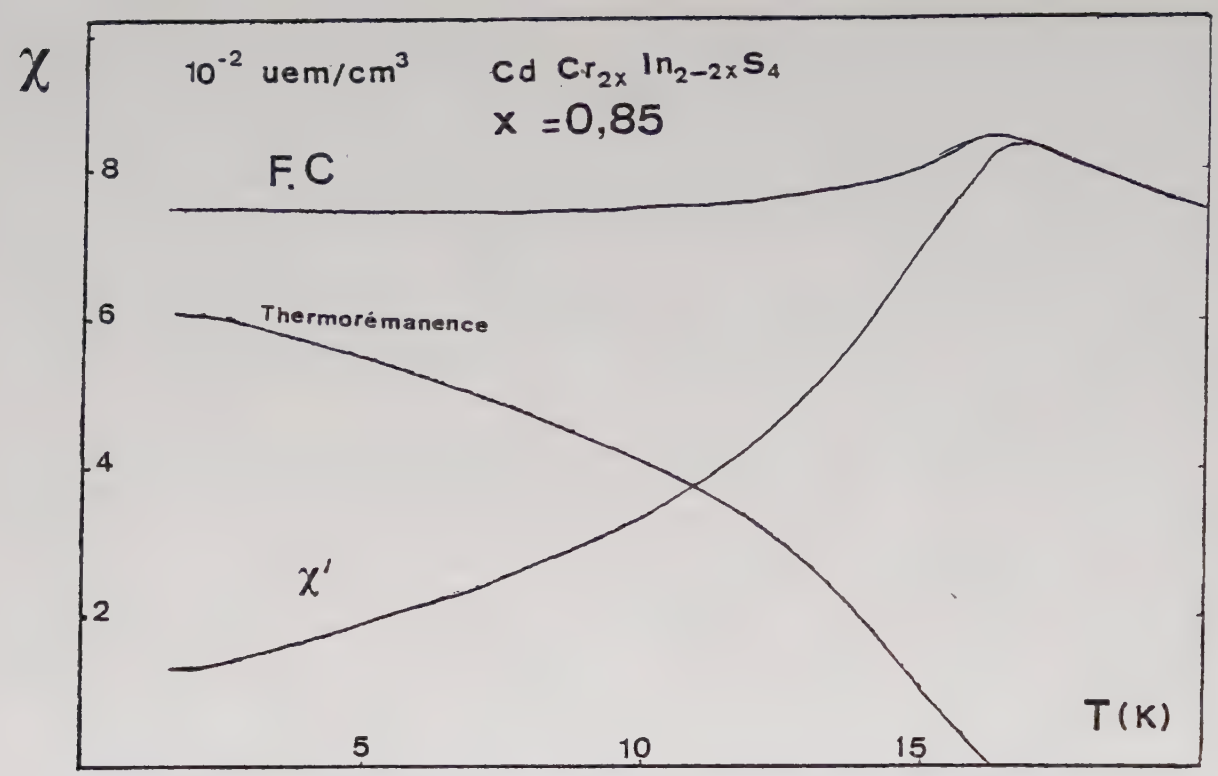


Figure 103: Variation en fonction de latempérature de l'aimantation thermorémanente et des courbes dont elle est déduite : la courbe continue "F.C." et la courbe alternative 1.7 Hz .

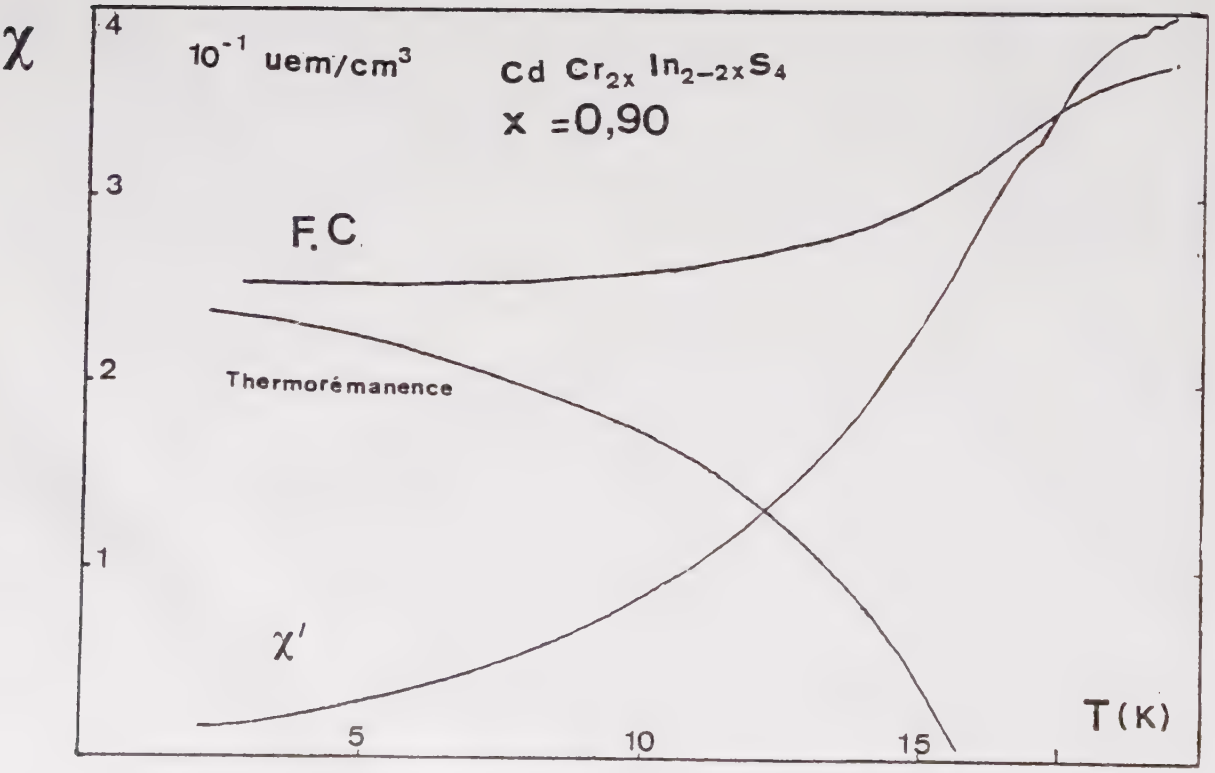


Figure 104: suceptibilité continue alternative et aimantation rémanente pour le composé à 90 % de Chrome .

C. AIMANTATIONS REMANENTES ET TRAINAGE

Les différentes mesures de relaxations que nous avons effectué portent uniquement sur deux composés du système.

$Cd\ Cr_2\ S_4$ - $Cd\ In_2\ S_4$.

Nous avons choisi ce système pour des problèmes de signal à mesurer et de températures de transition. De plus certains composés de ce système semblent présenter une disparition de l'ordre ferromagnétique lorsque l'on diminue la température.

Nous avons donc choisi deux composés dont les concentrations sont de part et d'autre de l'apparition du ferromagnétisme.

* Composé à 85 % : T_g = 16,3 K

* Composé à 90 % : T_g = 17,2 K et T_c = 36 K.

Pour étudier les rémanences et le trainage de l'aimantation dans ces composés nous avons fait deux types d'expériences :

* l'étude de la relaxation de l'"A.T.R." acquise en champ faible H = 0,29 G.

L'évolution au cours du temps est suivi à partir d'une dizaine de secondes après la coupure du champ et jusqu'à des temps de l'ordre de 50.000 s.

* l'étude du trainage de l'aimantation : Cette aimantation est acquise en champ faible après avoir refroidi l'échantillon en champ nul.

Comme dans l'étude précédente, l'appareil limite l'étude à des temps compris entre 30 s et 50 000 s.

Ces études concernent des aimantations qui dépendent de la température, du temps et du champ d'acquisition. Nous n'avons pas étudié la variation en fonction du champ ; et la dépendance en température de l'"A.T.R." a été déduite de la différence entre les courbes "F.C." et la courbe alternative que l'on a pris comme mesure de l'aimantation réversible.

Cette aimantation rémanente s'annule à T_g.

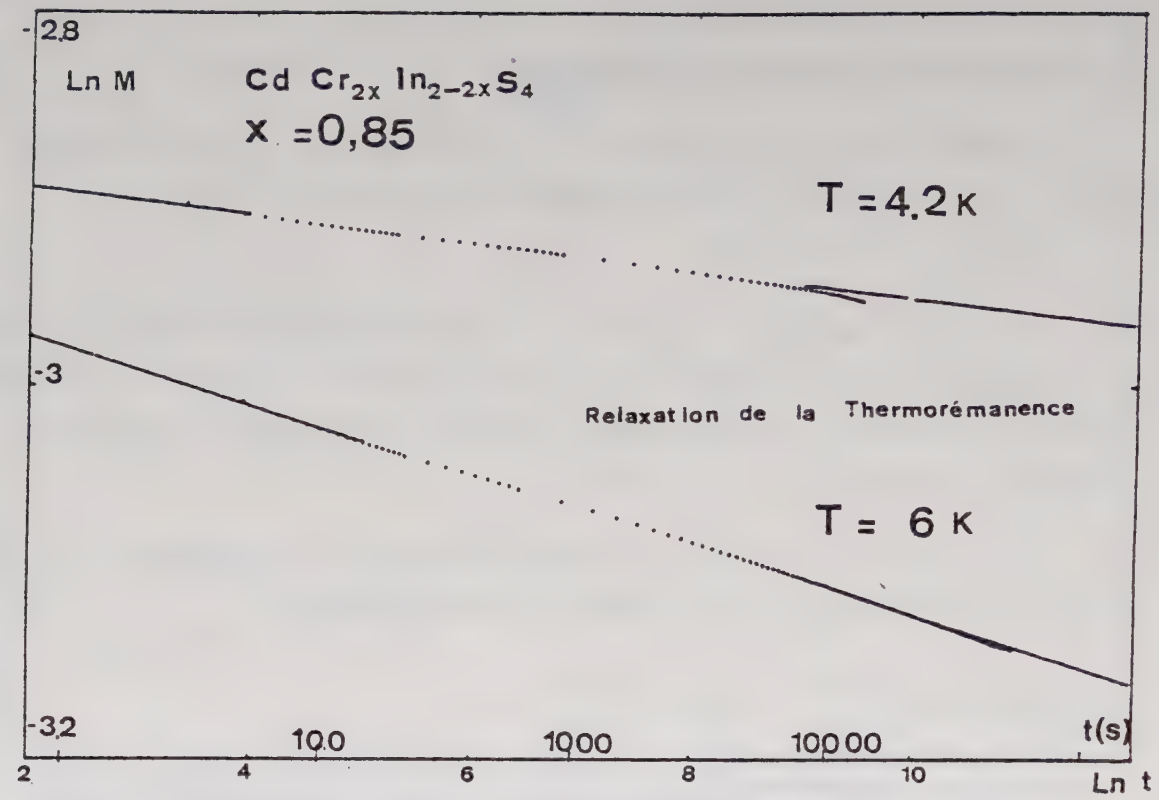


Figure105: Variation au cours du temps de l'aimantation rémanente acquise à 4.2 K et à 6 K . les deux échelles sont logarithmiques . les temps varient entre 40 s et 50 000 s . Les droites en trait plein montrent les approximation linéaire faites .

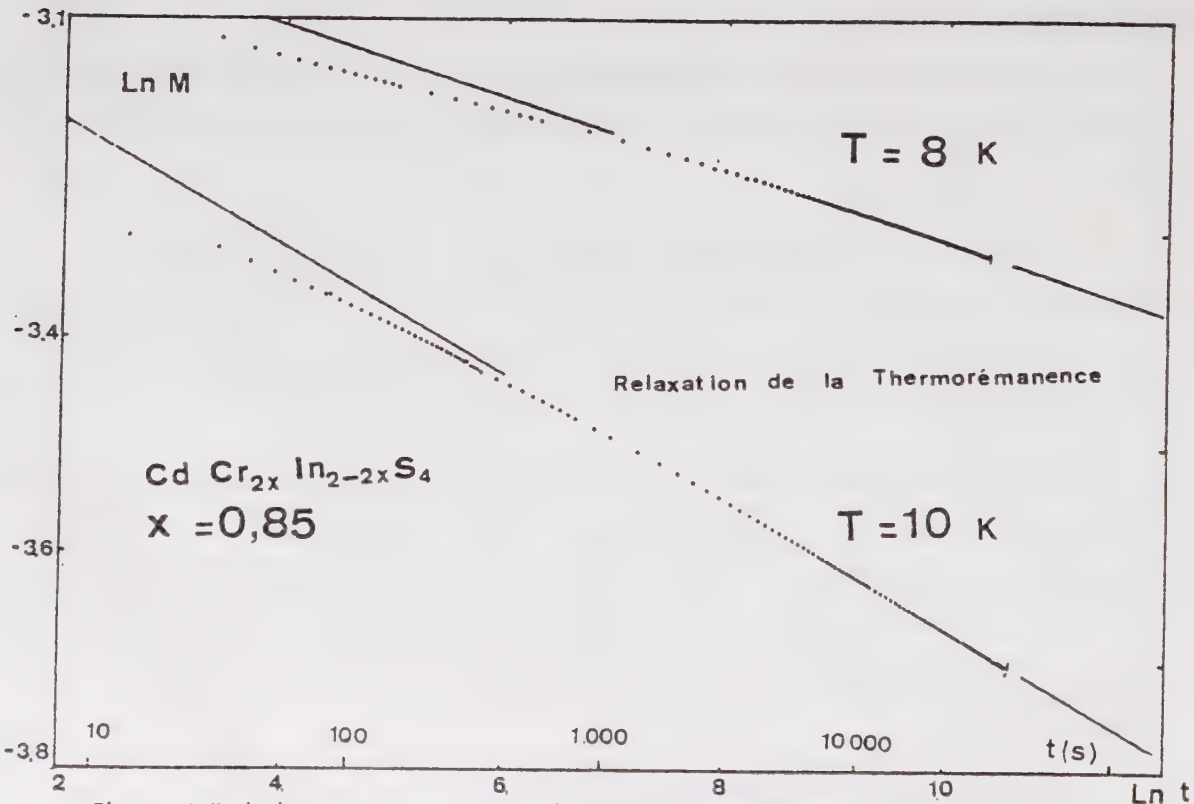


Figure 106 Variation au cours du temps de l'aimantation thermorémanente acquise à 8 K et à 10 K . Les deux échelles sont logarithmiques . les droites montrent les approximation linéaires et leurs limites au temps faibles .

Les résultats que nous allons présenter sont partiels ; nous n'avons pas pu explorer de façon exhaustive les variations en fonction de la température de ces phénomènes. Les extrapolations que nous ferons seront donc soumises à quelques réserves, en attendant d'être confirmées par de nouvelles expériences.

Les résultats sont qualitativement identiques pour les deux composés étudiés ; ils ne diffèrent que par l'ordre de grandeur des aimantations et de leurs variations. Cette similitude de comportement confirme, encore une fois l'identitié des phases magnétiques basse température de ces deux composés de part et d'autre de l'apparition du ferromagnétisme.

I. Relaxations de l'"A.T.R."

Pour déterminer les lois de variations au cours du temps de l'"A.T.R." nous avons tracé les courbes en coordonnées logarithmiques. Nous voyons que au cours d'un temps relativement courts (de 20 à 200 s) le graphe devient linéaire.

Cet écart à la linéarité doit provenir d'une légère dérive du fluxmètre après la coupure rapide du champ.

La pente de ces courbes est faible ; elle dépend de la température. On peut donc écrire, avec $M_r(t)$ l'aimantation thermorémanente au temps t :

$$\text{Ln } M_r(t) = A(T) - B(T) \text{ Ln } t$$

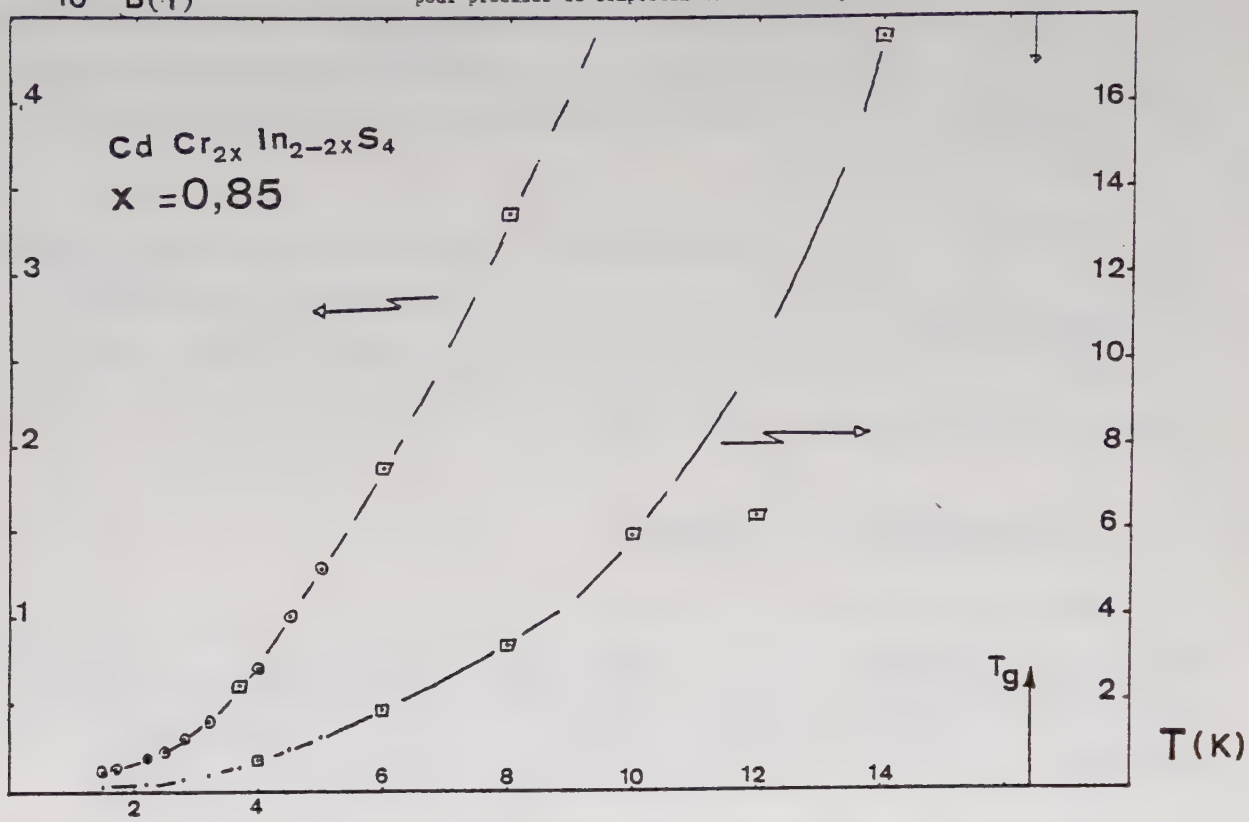
On a vu dans l'étude des verres de spins que dans le cas de l'"A.R.S." l'évolution au cours du temps peut se mettre sous la forme :

$$M_{ARS}(t,T) = M_o \exp\left(\frac{-T}{T_o} \text{ Ln } \frac{t}{t_o}\right)$$

dans le cas des "A.T.R." que l'on étudie, les courbes en fonction de la température à un temps t fixé (par les mesures alternatives) ne sont pas exponentielles. De plus elles dépendent du champ d'acquisition.

Les variations avec le temps montrent cependant que la relaxation

Figure 107 : Variation avec la température de l'exposant B(T) de la loi de relaxation de l ' A.T.R. , La courbe a été amplifié par 4 pour préciser le comportement basse température



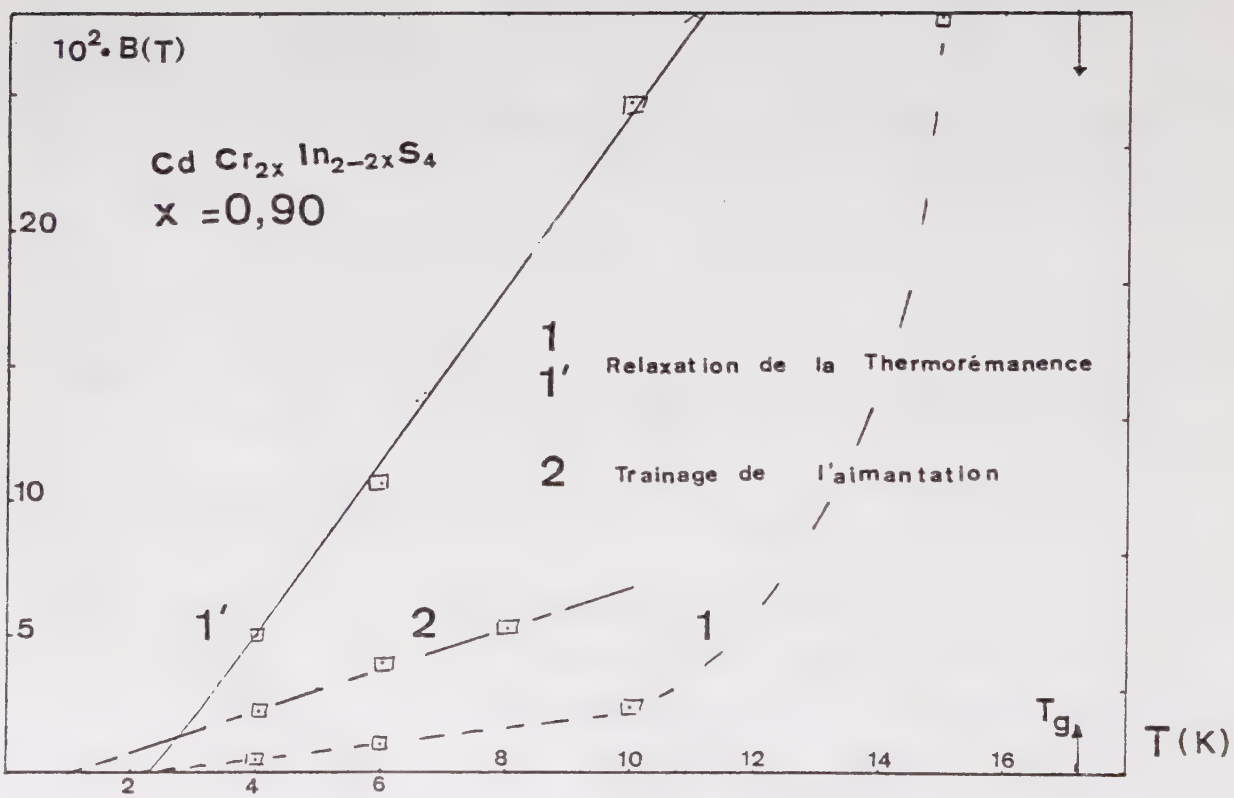


Figure 108: Evolution en fonction de la température de la pente des lois logarithmiques de relaxations des aimantations rémanentes ou du trainage des aimantations reversibles . La courbe de relaxation a été amplifié par 10 pour les basses températures pour montrer le comportemetnt linéaire .

de l'"A.T.R." suit une loi de puissance que l'on met sous la forme :

$$M_r(t,T) = M_o(T) \left(\frac{t}{t_o}\right)^{-B(T)}$$

En première approche, nous ne nous sommes intéressé qu'à la pente B(T) ; elle est faible, de l'ordre de 10^{-2} et augmente régulièrement avec la température.

La variation de cet exposant avec la température est la même dans les deux composés. Pour des températures faibles, éloignées de T_g, la variation est lente ; dans le composé à 90% elle semble sensiblement linéaire entre 4K et 10K.

Lorsque l'on se rapproche de T_g, l'aimantation rémanente diminue très vite ; ceci limite la précision des expériences ; on observe cependant une nette accélération de la dynamique. Pour préciser ce comportement, il faudrait explorer le domaine près de T_g (on s'est arreté à $0.87*T_g$). La relaxation suit-elle encore une loi de puissance ? Et dans l'affirmative vers quelle limite tend l'exposant B(T) à T_g ?

Sur ce point, la comparaison avec les expériences faites sur $l'Eu_x Sr_{1-x} S$ est satisfaisante [13]. Au voisinage de T_g le comportement de B(T) est similaire.

Mais contrairement à ces études, nous n'avons jamais mis en évidence de comportement linéaire du type :

$$B(T) = \alpha \quad T$$

Sur le composé à 85% la courbe B=B(T) présente toujours une courbure.

Et sur le composé à 90% l'extrapolation linéaire laisse prévoir un ralentissement de la relaxation vers 2.5K.

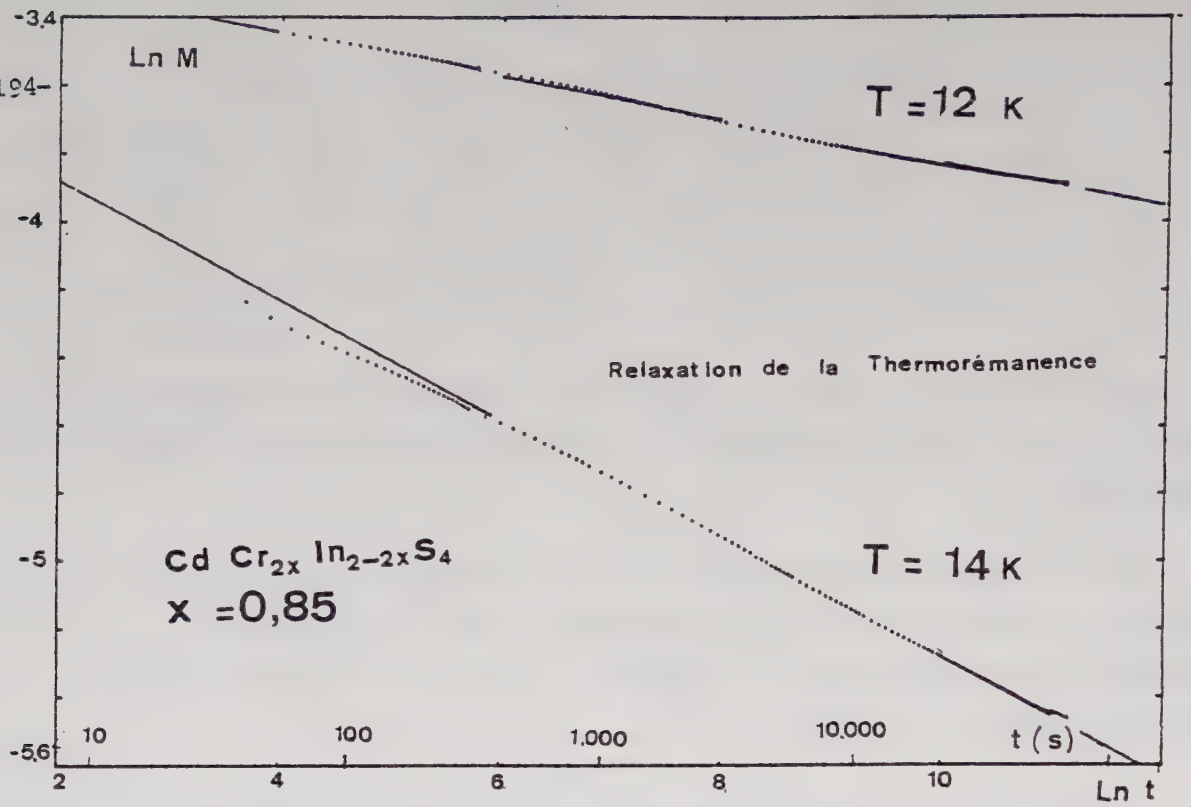


Figure 109 : variation au cours du temps de l'aimantation rémanente acquise à 12 K et à 14 K .
Echelles logarithmiques . approximation linéaire en trait plein .

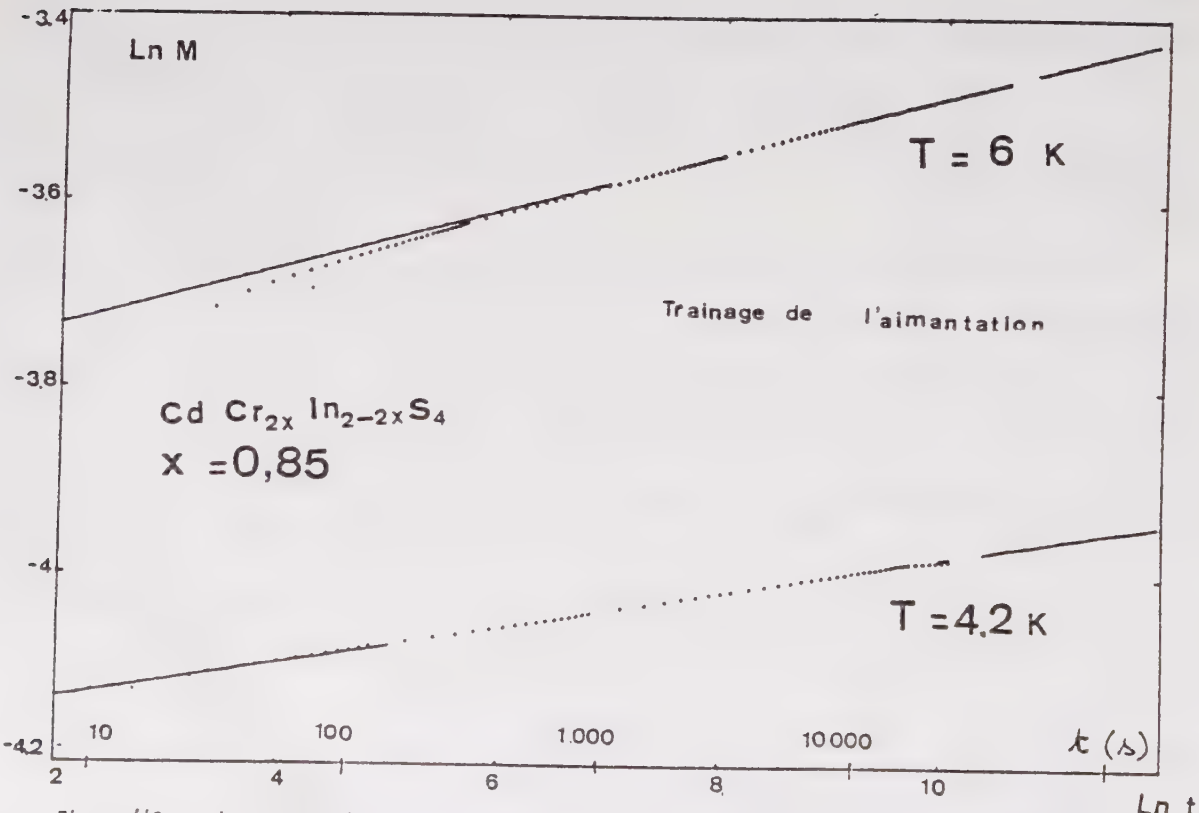


Figure 110 : trainage magnétique de l'aimantation réversible acquise à 4 K et 6 K , en champ faible .
Echelles logarithmiques . approximation linéaire en trait plein .

Une nouvelle série de relaxation sur le composé à 85% confirme dans ce composé un ralentissement vers 3K soit 0.17 T_g.

On peut rapprocher ce ralentissement de la relaxation à l'évolution de l'"A.T.R." avec la température. On observe effectivement vers ces températures une diminution de la courbure : l'"A.T.R. varie moins vite que pour les températures plus élevées.

Ce comportement a été vu sur un verre de spins métalliques ; Dans le $(La_{1-x}\ Gd_x)\ Al_2$ des écarts à la décroissance exponentielle de l'"A.R.S." sont reliés à un brusque ralentissement de la relaxation [16].

Mais donc nos études, on s'intéresse à l'"A.T.R." ; et les temps de mesures sont très différents pour les deux expériences :

0.3 s pour l'"A.T.R."
100 à 50.000 s pour les relaxations.

Ceci limite la portée des comparaisons possibles.

La présence de ce ralentissement, l'absence de variation linéaire de l'exposant B(T), la variation de l'"A.T.R." avec la température sont donc totalement différentes du comportement observé dans le système $Eu_x\ Sr_x\ S$; ceci bien que les expériences aient été faites sur des composés similaires, dont la concentration est voisine de la percolation ferromagnétique (0.51 pour $Eu_x\ Sr_{1-x}\ S$ et étude sur le composé à 0.40 ; ≃ 0.90 pour $Cd\ Cr_{2x}\ In_{2-2x}\ S_4$ et étude sur 0.85).

Le comportement de notre composé à 85% est donc plus complexe et ne suit pas le modèle développé pour l'$Eu_x\ Sr_{1-x}\ S$. Une des orignes peut provenir de l'excitation de plusieurs types de relaxations, comme nous l'avons observé à T_g pour les composés plus dilués. Dans l'analyse du comportement superparamagnétique de ce composé à 85% nous avons vu une température θ de -9.4K qui indique des couplages antiferromagnétiques non négligeables. Ces mesures de relaxation pose le problème de l'influence de ces couplages pour des températures inférieures à la température de gel T_g.

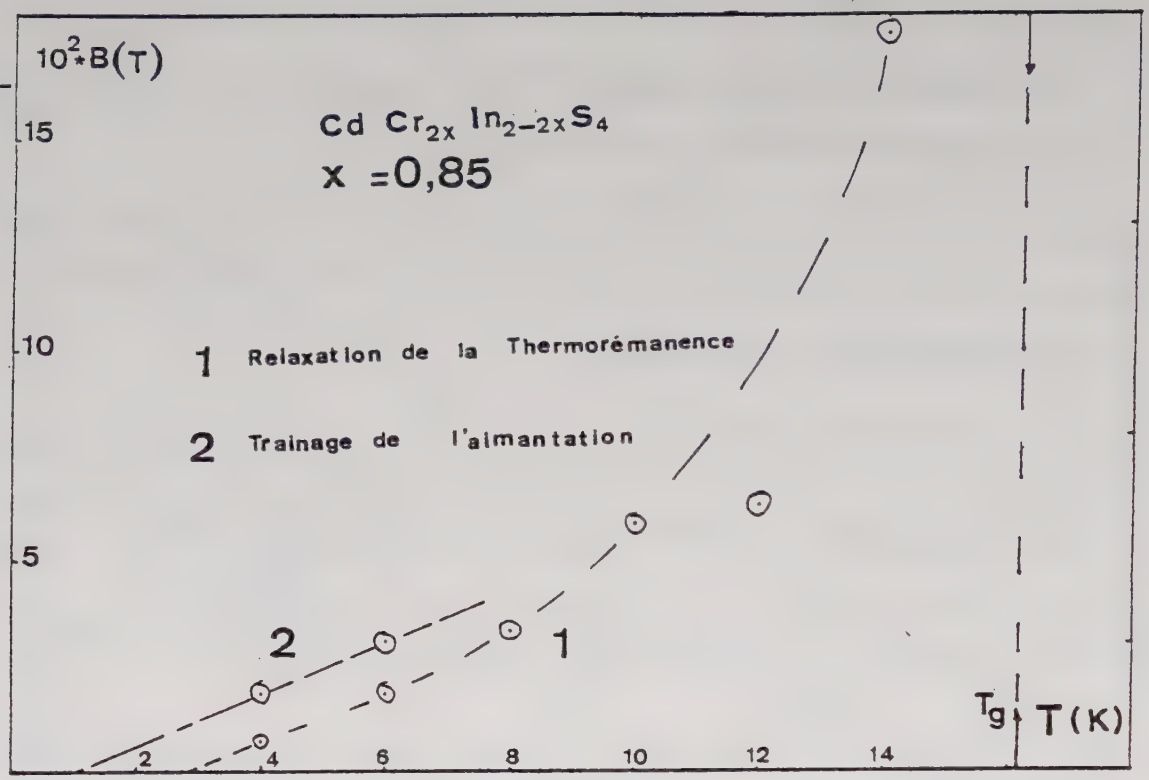


Figure 111 : Evolution en fonction de la température de la pente des lois logarithmiques de relaxation des aimantation thermorémanentes ou du trainage des aimantations reversibles .

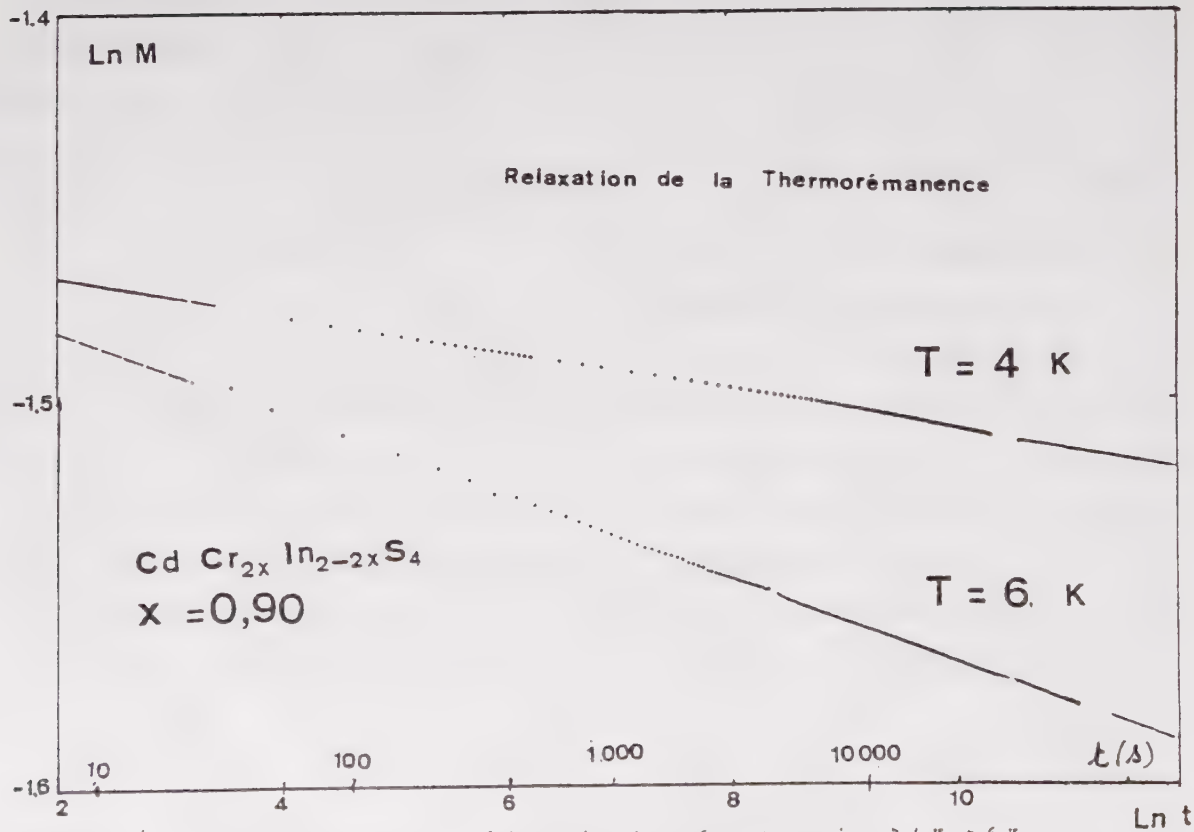


Figure 112 : Variation au fil du temps de l'aimantation thermorémanente acquise à 4 K et 6 K .
Echelles logarithmiques ; approximations linéaires en traits pleins .

II) Trainage des aimantations

Pour préciser la dynamique de ces composés, nous avons étudié le trainage de leurs aimantations. Les résultats sont comparables pour les deux composés étudiés.

On observe, au cours du temps, une augmentation du signal qui dépend de la température.

Portée en coordonnées logarithmiques, on observe une droite de faible pente. Nous avons donc mis les résultats sous la forme :

$$M(t,T) = M_o(T) \left(\frac{t}{t_o}\right)^{C(T)}$$

Comme dans le cas des relaxations, $M_o(T,0)$ et t_p ne suivent pas des lois simples avec la température ; et nous n'avons porté notre attention que sur l'exposant C(T) qui mesure la dynamique du système.

Ces mesures sont à rapprocher aux mesures similaires effectuées en champ faible sur des verres de spins métalliques [19].

Si l'on compare, à une même température, cet exposant à l'exposant correspondant de la relaxation de l'"A.T.R." B(T) on voit en facteur 3 ou 4.

Ceci montre l'influence importante de champ très faibles (0.3G) sur la dynamique de ces composés.

Malgré leur caractère partiel on peut déjà tirer un certain nombre de conclusions de ces mesures de relaxations.

* tout d'abord, l'identité de comportement des deux composés à basse température. En l'absence de diffusion de neutrons sur ces composés, seules de telles mesures peuvent prouver la rupture de l'ordre à longue distance dans les composés concentrés ($C \geq 0.90$) et l'apparition d'une phase verre de spins.

* les variations non exponentielles des relaxations de l'"A.T.R." et des trainages d'aimantation, l'accélération de la relaxation au voisinage de T_g, semblent caractéristiques de l'apparition d'une phase verre de spins. La similarité des comportements avec ceux des verres de spins isolants ou

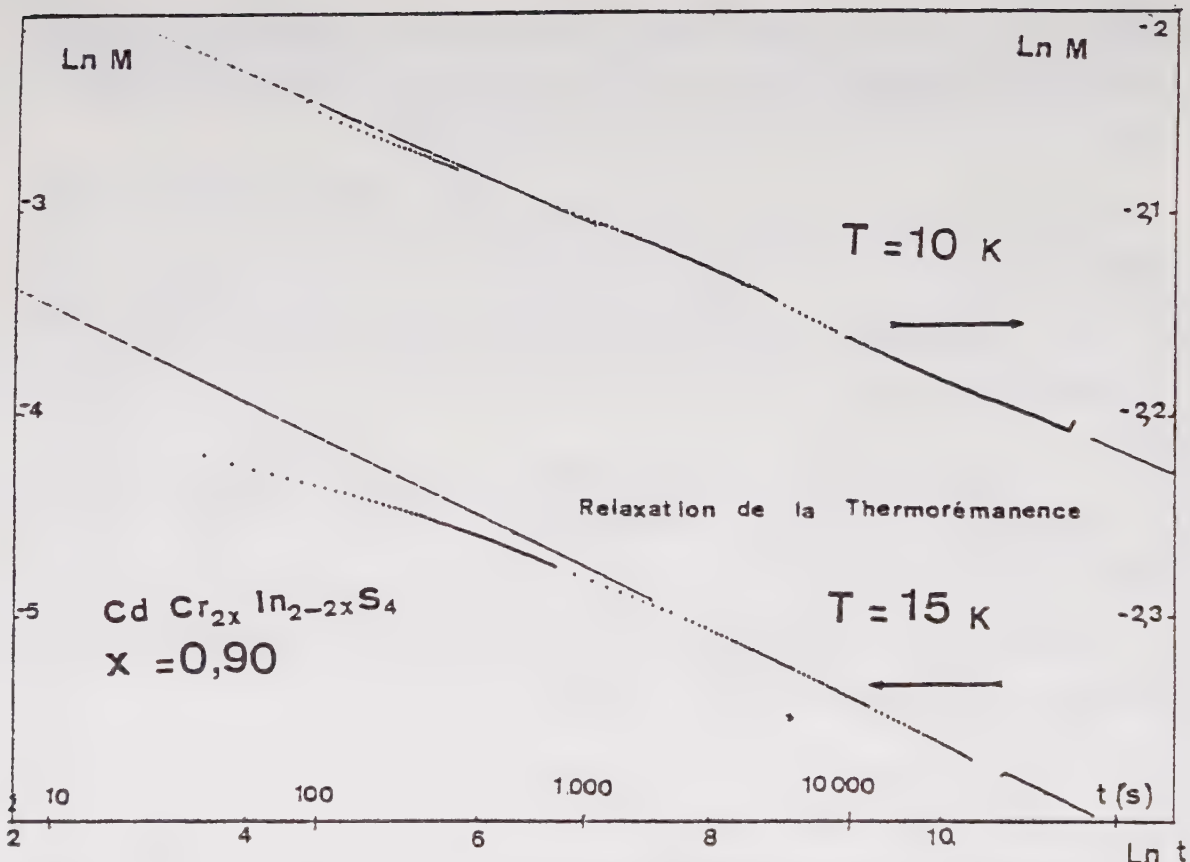


Figure 113 relaxation au cours du temps de l'aimantation thermorémanente acquise à 12 K et 15 K .
Echelles logarithmiques .

métalliques est indéniable, malgré un comportement quantitatif plus complexe.

* La gamme de température étendue $0.17\ T_g \leq T < 0.87\ T_g$ a permis de mettre en évidence un ralentissement significatif des relaxations à faible température. Ce ralentissement est prévisible dans le composé plus concentré à 90%. Une étude plus détaillée de ce comportement, par exemple l'influence du champ d'acquisition sur ces mesures, permettra de mieux comprendre la complexité de la dynamique de ces composés.

REFERENCES RESULTATS EXPERIMENTAUX

(1) M. Cyrot et al, Solid. Stat. Com. 39 (1981) 1009

(2) H. Maleta et al, J. of M.M.M. 9 (1978) 41

(3) M. Hardinan et al, J. of Ap. Phys. 52 (1981) 1771

(4) J. Souletie et al, J. of M.M.M. 15-18 (1980) 401

(5) J.M.D. Coey et al, J. of Phys. F 11 (1981) 2707

(6) S. Crane et al, Solid Stat. Comm. 35 (1980) 461

(7) H. Bouchiat Thèse Orsay (1981)

(8) G. Blasse et al, Phys. Res. Rep. 18 (1963) 393

(9) L. Lendgren et al, J. of M.M.M. 25 (1981) 33

(10) K. Westerholt et al, Phys. Rev. Let. 47 (1981) 1925

(11) K. Westerholt et al, J. of M.M.M. 24 (1981) 191

(12) A. Berton et al, J. of Ap. Phys. 52 (1981) 1763

(13) J. Rachenbach Thèse Orsay (1980)

(14) H. Maletta et al, Z. Physik B 37 (1980) 55

(15) J.L. Tholence et al, Physica 86-88B (1977) 873

(16) H.V. Lohneysen et al, Phys. Rev. B 19 (1979) 5858

(17) W. Kinzel et al, Sol. Stat. Com. 23 (1977) 687

(18) S. Shtrikman et al, Phys. Let. A 85 (1981) 467

(19) J.L. Tholence et al, Sol. Stat. Com. 35 (1980) 113

(20) T.A. Meert et al, J. of M.M.M. 23 (1981) 165

(21) J. Ferré et al, J. of Ap. Phys. 52 (1981) 1697

Et je compris que si , à cette minute même , je l'appelais , il ne tournerait même pas la tête . Lui aussi n'est plus guère qu'une ombre , mais je crois encore entendre les mots qu'il me disait sur le pont du vieux " *Duke of Sutherland* " , tout éclairé par la lune :

——«Les ports ne valent rien,— Les navires y pourissent,les hommes y gagnent l'enfer» .

Joseph CONRAD
"The mirror of the sea "

CHAPITRE 5

PRÉSENTATION DES THÉORIES DE DIAGRAMMES DE PHASE

L'absence d'invariance par translation des systèmes désordonnés pose de nombreux problèmes pour résoudre le problème du diagramme de phase de ces systèmes, même si l'on se place dans le cadre d'une théorie de champ moyen pour des modèles simples de spins scalaires (modèle d'Ising) placés sur un réseau simple. On ne peut donc espérer qu'un accord très qualitatif avec les expériences présentées.

Nous allons présenter d'abord une première approche qualitative de ce diagramme de phase due à K. Binder et W. Kinzel, pour mettre en évidence les différentes phases possibles et leurs apparitions en fonction de la concentration et du rapport des interactions compétitives. Ce modèle étudie un système de spins d'Ising placé sur un réseau plan et soumis à des interactions compétitives.

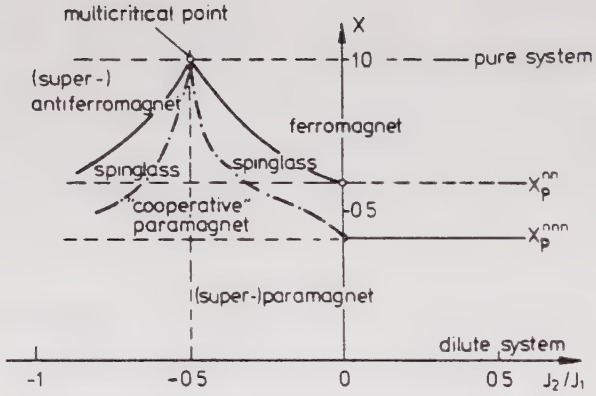
Une étude de champ moyen, basée sur la méthode des répliques, est faite par S. Sarbach sur un modèle d'Ising dilué contenant des interactions entre premiers et seconds voisins en compétition. Pour une dilution suffisante et un rapport d'interaction assez élevé, ce modèle prévoit l'apparition d'une phase verre de spins.

Pour raffiner cette approche, et atténuer les approximations due à la théorie de champ moyen, A. Benyoussef et N. Boccara étudie ce même modèle d'Ising dilué dans le cadre des répliques et d'une théorie variationnelle.

C'est ce modèle que nous avons exploité plus en détail, avec la collaboration de leurs auteurs pour l'appliquer au cas des spinelles dilués.

Ceci a nécessité un ajustement des interactions magnétiques, pour les rendre cohérentes avec la méthode variationnelle et un ajustement du nombre de voisins considérés dans la structure spinelle.

La comparaison a été effectuée avec l'application de cette méthode au cas de l'Eu S dilué par du Strontium. Dans les deux cas, les prévisions de ce modèle sont en accord qualitatif avec les résultats présentés, mais les concentrations de percolation ferromagnétique et les températures de gel prévues diffèrent très sensiblement des valeurs réelles.



Schematic ground state phase diagram of the diluted Ising square. Full curve denotes x_c'' while dashdotted curve denotes x_c'

A. DIAGRAMME DE K. BINDER, W. KINZEL ET D. STAUFFER

Les auteurs étudient un système de spins d'Ising plan carré ; ces spins intéragissent par des interactions premiers voisins de valeur J_1 et des interactions seconds voisins de valeur J_2. On note le rapport de ces deux interactions $R = J_1/J_2$. Ils étudient qualitativement l'état fondamental donc à température nulle de ce système, en fonction de la dilution X des spins et du rapport R des interactions.

Le système non dilué, X=1, change de structure à partir d'un rapport critique R_m égal à -0.5 (pour des valeurs supérieures de R, il a un état fondamental ferromagnétique). Pour des valeurs de R inférieures, l'état est antiferromagnétique. On peut former des chaines de spins alignés entre eux et alterner cette direction d'une chaine à l'autre.

Deux concentrations importantes apparaissent, dans le diagramme de phase

X_{nn} la concentration de percolation de premier voisin : $X_{nn} = 0.52$ dans le cas du réseau plan carré étudié.

X_{nnn} la concentration de percolation des seconds voisins : $X_{nnn} = 0.41$ dans le cas étudié.

Pour une dilution supérieure à X_{nnn} le composé ne présente pas de percolation géométrique, et il se trouve dans une phase paramagnétique ou superparamagnétique, si l'on considère les amas finis qui se forment.

Il faut différencier ici d'après les auteurs, entre les amas géométriques de spins, i.e. couplés par des interactions d'échange, et des amas magnétiques de spins, c.a.d. dont les orientations relatives sont fixées ; on déduit ces derniers des amas géométriques. On compte l et m les nombres de liaisons ferromagnétiques non satisfaites et de liaisons antiferromagnétiques satisfaites ; si R est inférieur à -l/m, l'amas considéré va tendre à s'aligner antiparallèlement à sont environnement.

Quand la concentration augmente, des amas magnétiques de plus en plus grands sont formés ; et à partir d'une valeur X', voit apparaitre des correlations magnétiques à grande distance, soit une phase verre de spins. Cette concentration X' démarre à X_{nnn} pour un rapport R tendant vers zéro. Pour le système non dilué, cette concentration n'apparait que pous le rapport critique de $R_m = -0.5$.

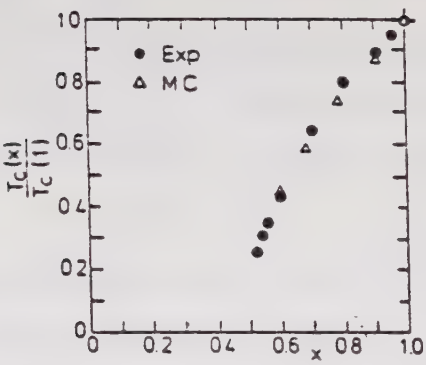


Fig. 12. Monte Carlo estimates for $T_c(x)$ plotted versus x for $R = -\frac{1}{2}$. Experimental data for $Eu_xSr_{1-x}S$ [13] are included

On espère que cette concentration varie de manière continue et relativement lentement avec le rapport R ; elle est déterminée par l'ensemble des valeurs de -1/m des amas magnétiques et lorsque ceux-ci sont grands ce jeu de valeurs est quasiment continu.

Un comportement similaire est attendu pour la concentration X" d'apparition du ferromagnétisme. Cette concentration s'identifie à la concentration X_{nn} de percolation des premiers voisins si le rapport des interactions R tend vers zéro. Elle tend vers 1 pour le rapport critique R_m.

Lorsque la concentration X s'approche de la valeur X", par défaut, la taille des amas ordonnés ferromagnétiquement dans la phase verre de spins augmente progressivement ; elle devient infinie à X" et un ordre à longue distance s'installe.

Cette discussion ne s'intéresse qu'à l'état fondamental de ce système et ne s'occupe pas de la stabilité de ces phases à température non nulle.

Les auteurs ont effectué différentes simulations par une méthode de Monte Carlo pour mettre en évidence qualitativement ces différents comportements pour des concentrations au dessus et au dessous de X_{nnn}.

Les auteurs ont alors effectué une analyse par des séries de haute température de la susceptibilité d'un système de spins de Heisenberg sur un réseau C.F.C. pour modéliser le comportement du système $Eu_x Sr_{1-x} S$, ainsi que des simulations Monte-Carlo. Leurs études ne portent que sur des concentrations assez importantes et donc que sur l'apparition de l'ordre ferromagnétique. L'accord entre les résultats expérimentaux et les prédictions des deux méthodes est bon ; et on voit une disparition de l'ordre ferromagnétique pour une concentration X' de 0.5.

Les auteurs négligent dans leur étude les interactions entre voisins plus éloignés que seconds voisins ; ils remarquent que les conséquences physiques doivent être identiques si on considère des interactions seconds voisins plus importantes que leurs valeurs effectives ; ce qui revient à faire une moyenne sur les interactions éloignés, nous reprendrons plus loin ce même genre d'approximation.

B. THEORIE DE CHAMP MOYEN : S. SARBACH

Cette théorie étudie un système de spins d'Ising dans le cadre de la méthode des répliques. L'hamiltonien effectif, déduit de la moyenne calculée par les répliques, est étudié dans le cas du champ moyen.

Cette méthode peut être employée pour diverses distributions de probabilités permettant d'appliquer la théorie soit au modèle d'Edwards et Anderson (avec une distribution gaussienne de probabilité) soit au modèle d'Ising avec des interactions entre premiers et seconds voisins.

On considère un système de spins d'Ising sur un réseau de dimension d couplés par des interactions J_{ij} et soumis à des champs h_i. Ces deux grandeurs ont des distributions de probabilités $P_{ij}(J_{ij})$ et $P_{hj}(h_j)$. L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = - 1/2 \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - \sum_j h_j S_j$$

On introduit n répliques de cet hamiltonien pour calculer la puissance n de la fonction de partition Z du système, moyennée par les distributions de probabilités.

$$Z(n) = \{ Z^n \}_P$$

Les crochets représentant une moyenne sur les configurations possibles du système désordonné. On obtient ensuite un hamiltonien effectif $H_{eff}(n)$ qui montre un couplage entre les répliques qui dépendent de l'extension des distributions de probabilités.

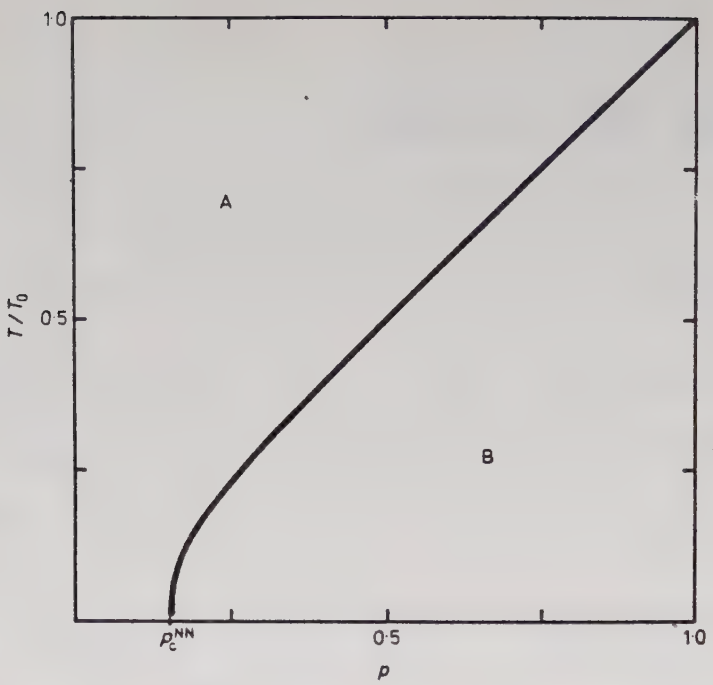
Cet hamiltonien permet de calculer une énergie libre du système désordonné en prenant la limite n tendant vers zéro.

$$F = - k_B T \{ \ln Z \}_P$$

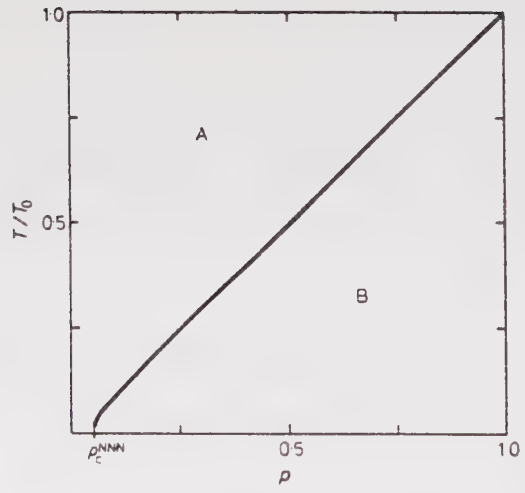
On calcule la moyenne du logarithme en prenant la limite :

$$\{ \ln Z \}_P = \lim_{n \to 0} \frac{1}{n} \ln \{ Z^n \}_P$$

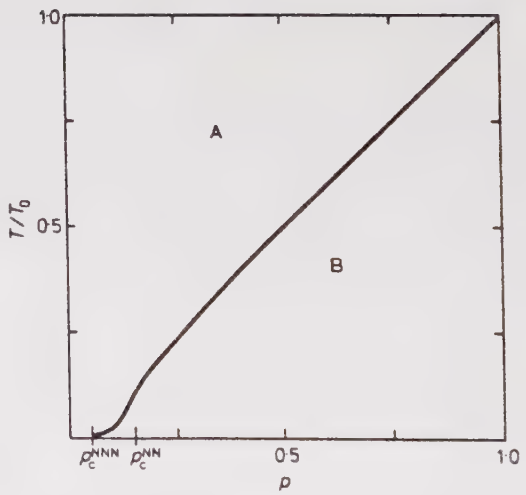
On minimise ensuite cette énergie libre du système, par une méthode variationnelle simple. Ceci permet de calculer la susceptibilité du système



Mean-field phase diagram of the bond dilute Ising model ($R = 0$) for $d = 3$. Here $p_c^{NN} = 0{\cdot}1535\ldots$ (equation (4.22)). T_0 denotes the critical temperature at $p = 1$. A, paramagnetic phase; B, ferromagnetic phase.



Phase diagran of the dilute Ising model with nearest and next-nearest-neighbour interactions for $d = 3$ and $R = 1$. The critical temperature vanishes at $p_c^{NNN} = 0{\cdot}05404$ (equation (4.22)). A, paramagnetic phase; B, ferromagnetic phase.



Same as figure 2 but for small positive R ($R = 0{\cdot}05$). Note the flattening of T_c near p_c^{NN}. A, paramagnetic phase; B, ferromagnetic phase.

de spins dans la phase paramagnétique ; cette susceptibilité diverge à partir d'une température T_c, caractérisant l'apparition d'une phase verre de spins ou ferromagnétique. Cette susceptibilité est de la forme :

$$\chi(k) = \frac{1}{1 - z\,J(k)}$$

ou k est un indice de réplique ; la température critique est la plus grande des températures de divergences de ces susceptibilités.

J(k) est une moyenne des interactions sur les répliques.

Si l'on applique ce modèle à un système simple non frustré, des spins d'Ising dilués avec des seules interactions premiers voisins, on retrouve un diagramme de phase connu défini par :

$$\frac{1}{z} = J(1) = -\ln(1-p) + 2 \sum_j (-1)^j \ln\left[1 + \frac{p}{1-p} \exp(-2\,j\,J)\right]$$

z est le nombre de voisins. On obtient aussi la concentration de percolation p_c par :

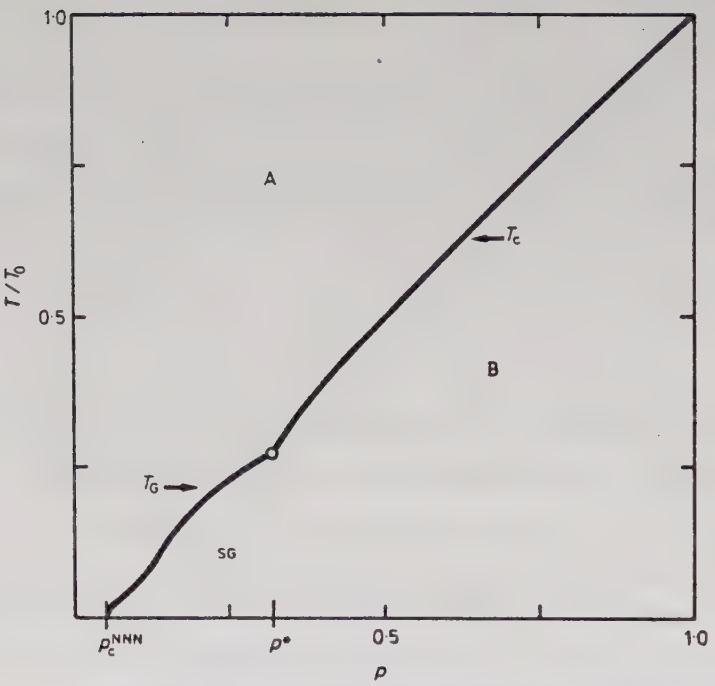
$$p_c = 1 - \exp\left(\frac{-1}{z}\right)$$

soit numériquement 0.1535 pour un réseau cubique à trois dimensions.

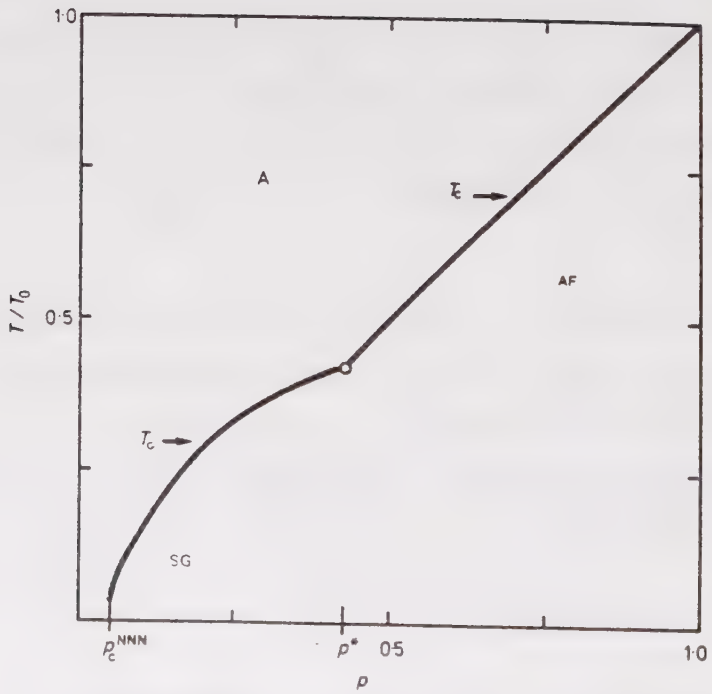
Appliqué à un modèle d'Edwards - Anderson, cette théorie redonne les résultats obtenus par Sherrington et Kirkpatrick ; nous ne discuterons pas de la validité du modèle et de sa solution ; cette modélisation des verres de spins n'est pas applicable de façon réaliste au verres de spins isolants.

Il est plus intéressant de voir les prévisions de cette théorie dans le cas d'un système de spins d'Ising à trois dimensions avec des interactions compétitives entre premiers et seconds voisins. L'auteur fait alors une transformation de Fourier sur le réseau des moyennes des interactions :

$$J_q(k;J,R,p) = 2\,J(k;J,p) \sum_i \cos q_i + 4\,J(k;RJ,p) \sum_{ij} \cos q_i \cos q_j$$



Phase diagram of the dilute Ising model with competing interactions ($R = -0{\cdot}15$) for $d = 3$. SG denotes the spin glass phase. T_c and T_G meet at p^*. A, paramagnetic phase; B, ferromagnetic phase.



Phase diagram for $d = 3$ and $R = -0{\cdot}35 < -\frac{1}{4}$. AF denotes the layered phase of up spins alternating with down spins. SG stands for the spin glass phase. T_c and T_G meet at p^*. A, paramagnetic phase; B, ferromagnetic phase.

R est le rapport des interactions ; les moyennes des interactions sont égales à l'expression précédente au signe de J^k et $(RJ)^k$ près.

Pour P égal à 1, on retrouve la discution du diagramme de Binder et al si R est supérieur à un rapport critique R_m (égal à -1/4 dans le réseau cubique étudié), le système s'ordonne ferromagnétiquement avec une température de transition :

$$T_c\ (R) = 6\ (1 + 2R)$$

Si R est inférieur à ce rapport le système devient antiferromagnétique à une température T_N :

$$T_N(R) = 2\ (1-2R)$$

Si le rapport des interactions est positif, le diagramme de phase ne change pas qualitativement, sauf pour la concentration de percolation qui devient celle des seconds voisins $p_{nnn} = 0.05404$ dans le réseau cubique simple.

Si le rapport des interactions R devient négatif le diagramme de phase change complètement d'allure.

Pour les faibles dilutions la température critique est toujours déterminée par J(1;J,R,p) si le rapport R est supérieur à un rapport critique $R_m(p)$. Mais si la dilution augmente, J(2;J,R,p) devient plus petit que le premier terme. Ceci apparait pour une concentration critique p_c où la phase ordonné disparait pour laisser la place à une phase verre de spins. Cette phase disparait ensuite pour des dilutions supérieures à la concentration de percolation de seconds voisins.

Si le rapport R est inférieur à R_m, la situation est la même, mis à part que la phase ordonné est antiferromagnétique. Ce rapport $R_m(p)$ est très peu différent de -1/4. Pour cette valeur du rapport R on constate les trois phases au fur et à mesure de la dilution.

Cette théorie prévoit donc l'apparition d'une phase désordonnée pour des concentrations intermédiaires après que l'ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique ait disparu ; la nature de cet ordre dépend de la valeur du rapport des interactions R comparé à un rapport critique R_m d'environ -1/4. Cette phase verre de spins disparait à la percolation

de second voisins.

La méthode des répliques ne donnent des résultats crédibles que pour les "hautes" températures et cette théorie ne peut donc prévoir la ligne de séparation entre une phase ordonnée et une phase désordonnée pour une dilution faible.

L'allure des diagrammes de phase obtenus est comparable à celle des diagrammes de phases expérimentaux ; On peut considérer que les deux séries de spinelles se placent de part et d'autre de la valeur critique du rapport R d'interaction. Ces résultats théoriques sont en accord qualitatifs avec les évuations des interactions déjà faites.

Les réseaux des spinelles sont trop différents du réseau cubique simple pour qu'une discution sur les concentrations de percolation des différentes phases magnétiques aient un sens quelconque.

C. THEORIES DE N. BOCCARA ET A. BENYOUSSEF

Les auteurs utilisent le même cadre de départ que la théorie précédente pour obtenir un hamiltonien effectif invariant par translation, malgré le désordre de la structure : la méthode des répliques.

On ne reviendra pas donc sur l'hamiltonien effectif qui possède la même formulation :

$$H_{eff} = - \sum_{i,j} \ln \left(1-p + p \exp \left(J \sum_{\alpha} S_i^{\alpha} S_j^{\alpha} \right) \right)$$

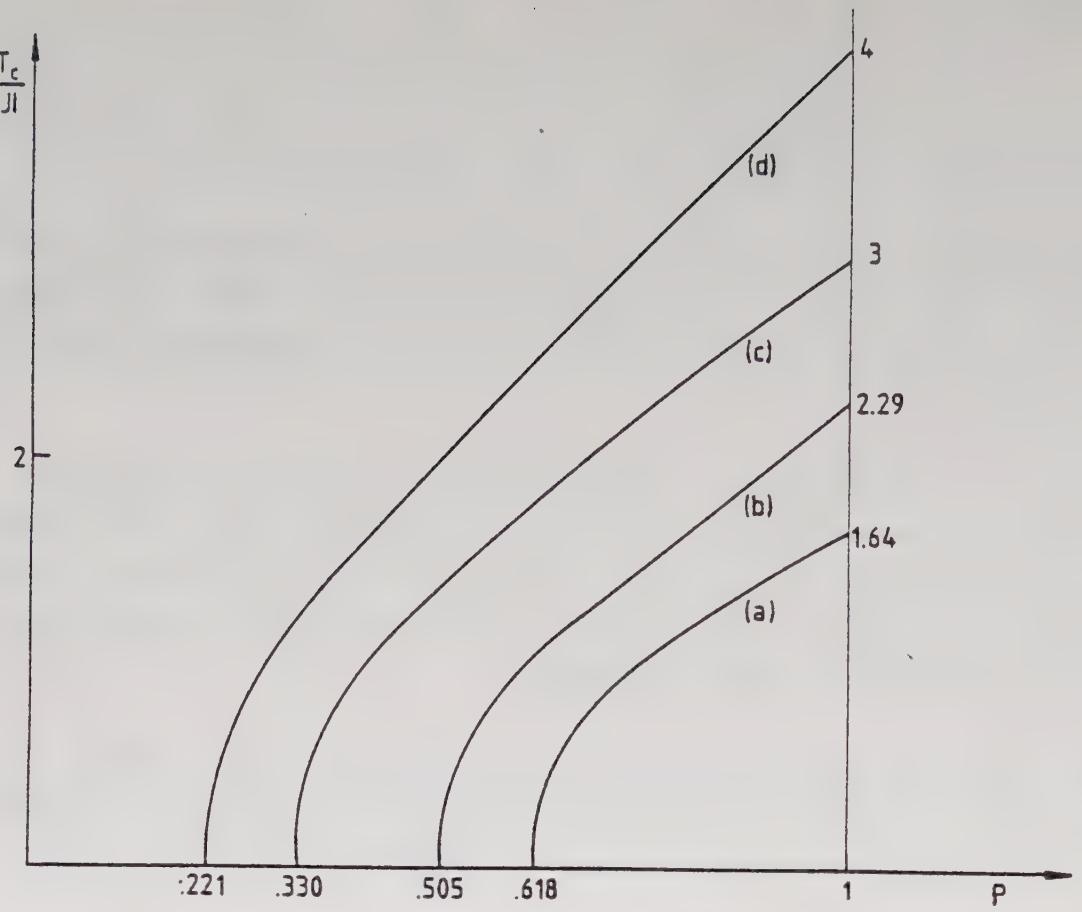
En développant le logarithme, on obtient :

$$H_{eff} = - \sum_{l} \sum_{i,j} J(l) \; S_i^{\alpha_1} S_j^{\alpha_2} S_i^{\alpha_1} S_j^{\alpha_2} \ldots\ldots S_i^{\alpha_1} S_j^{\alpha_2}$$

où les moyennes J(l) ont les mêmes expressions que précédemment.

Le traitement de cet hamiltonien effectif va changer. Pour améliorer les résultats du champ moyen, on applique une méthode variationnelle au deuxième ordre. On utilise, à cet effet, un hamiltonien d'essai H_o de la forme :

$$H_o = -h \sum_{i} \sum_{\alpha} S_i^{\alpha} - k \sum_{i} \left(\sum_{\alpha} S_i^{\alpha} \right)^2$$



Critical curve for the bond dilute square Ising model
(a) 4-spin cluster approximation, (b) 9-spin approximation,
(c) 2^{nd} order approximation, (d) mean field approximation.

TABLE 1

BOND DILUTE 2D SQUARE ISING MODEL WITH nn INTERACTIONS

NUMERICAL RESULTS FOR VARIOUS APPROXIMATIONS

Method	T_c/J	P_c	$\frac{1}{T_c}\frac{dT_c}{dP}$
Exact	2.27	.5	1.329
4-spin-cluster	1.64	.618	1.377
9 spin cluster	2.29	.505	1.350
Replica + mean field	4	.221	.980
Replica + Bethe	2.89	.333	1.082
Replica + 2^{nd} order approximation	3	.330	1.016

On fait alors un développement diagrammatique de l'énergie libre déduite à partir de cet hamiltonien d'essai. Elle va dépendre de la température et des deux paramètres h et k. On calcule "l'aimantation" $\{\Sigma S_i^\alpha\}$ moyenne et la moyenne du carré de cette "aimantation" $\{\sum_{i\alpha} S_i^\alpha)^2\}^{i\alpha}$ par les diagrammes. On identifie ces grandeurs à celles calculées à partir de l'énergie libre diagrammatique développée au même ordre.

On obtient les équations self-consistentes :

$$\frac{\partial F_\nu}{\partial h} = 0 \qquad \frac{\partial F_\nu}{\partial k} = 0$$

ν est le degré du développement considéré.

Cette théorie, appliqué au premier ordre redonne les résultats de champ moyen de S. Sarbach.

Pour tester la fiabilité de cette théorie basé sur les répliques et observer les améliorations apportées à la théorie de champ moyen les auteurs considèrent, un système plan carré de spins d Ising. Les résultats se rapprochent incontestablement des résultats exacts, pour la température critique et pour la concentration de percolation.

Il est plus intéressant de voir les résultats de cette méthode dans le cas du modèle qui nous intéresse : réseau tri-dimensionnel de spins d'Ising avec interactions entre Z_1 premiers voisins et Z_2 seconds voisins.

Les auteurs constatent une légère augmentation de la concentration de percolation de seconds voisins, mais surtout une très nette augmentation de la concentration P^* qui mesure l'apparition de la phase ordonnée.

On verra cependant que cette augmentation est encore trop faible pour ajuster la concentration de 0.85 que l'on a trouvée expérimentalement.

Les auteurs donnent dans leurs papiers les équations qui leur permettent de déterminer les différentes lignes de transition. Nous avons essayé, avec leur concours d'ajuster le diagramme de phase de la série au Cadmium sur laquelle nous disposons de références pour les valeurs d'interactions.

Un premier essai, en considérant les valeurs donnés par Baltzer et al des interactions, nous a donné un diagramme très éloigné du diagramme de

Phase diagram of the dilute Ising model with competing interactions (R = -.15) for the simple cubic lattice. P denotes the paramagnetic phase, SG the spin glass phase, F the ferromagnetic phase.
(a) 1st order approximation
(b) 2nd order approximation

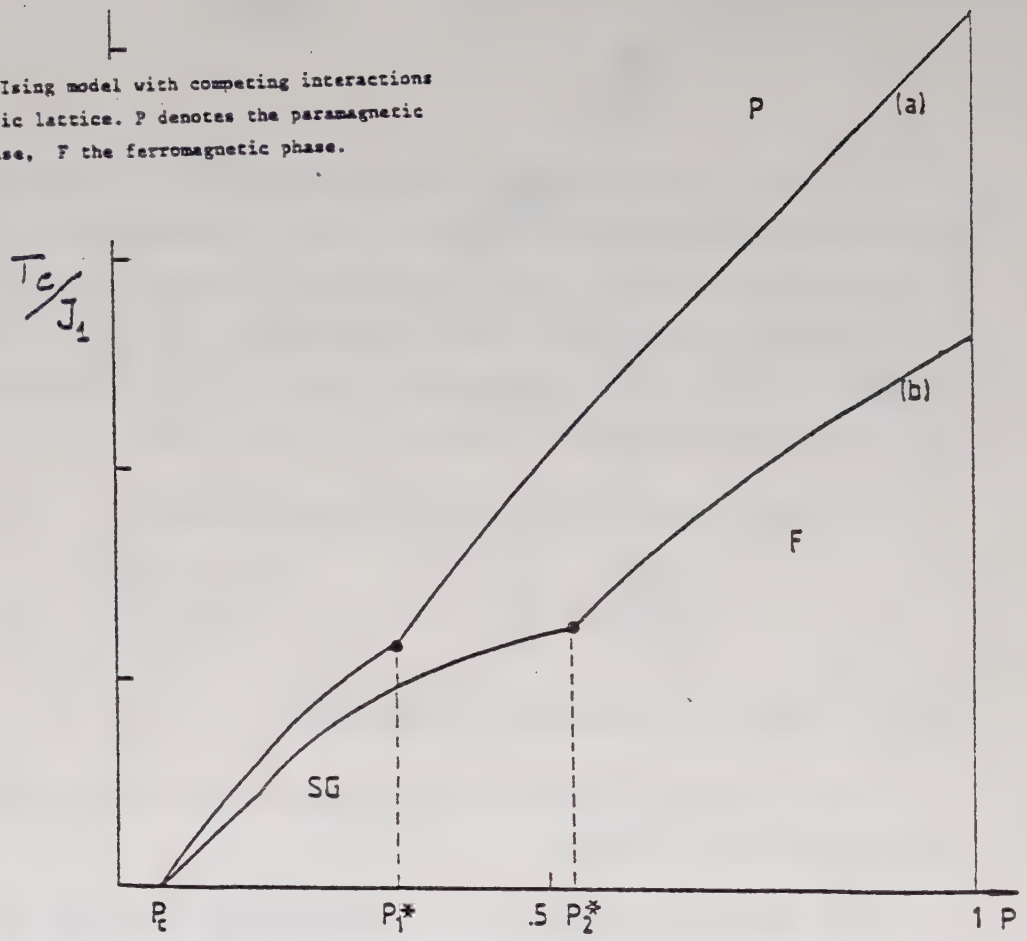
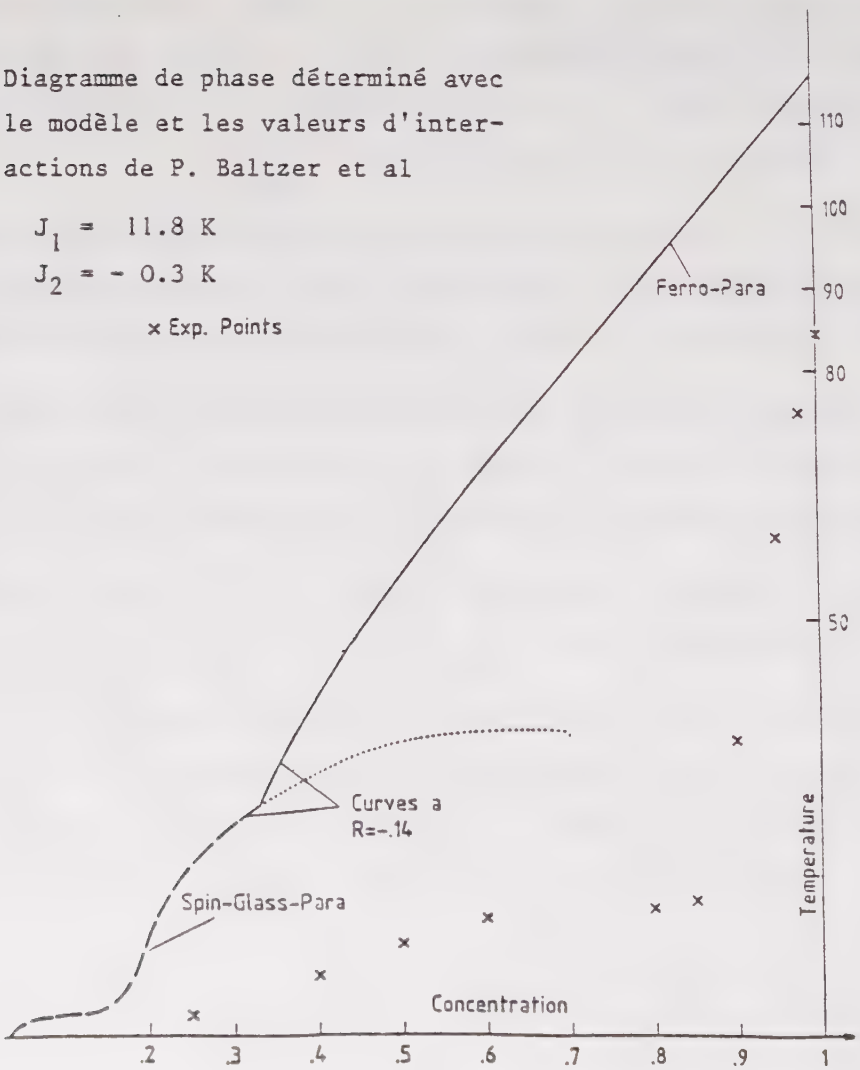


Diagramme de phase déterminé avec le modèle et les valeurs d'interactions de P. Baltzer et al

J_1 = 11.8 K
J_2 = - 0.3 K

× Exp. Points



phase expérimental ; Ceci vient certainement de l'incompatibilité de la théorie et du calcul des interactions de Baltzer.

Nous avons alors déduit les interactions du composé non dilué par la théorie variationnelle pour le spinelle de Cadmium ; les calculs sont extraits de la thèse de A. Benyousseff : on déduit les interactions du composé ferromagnétique de la température de Curie et de la température de Curie-Weiss :

$$T_c = \frac{(Z_1 J_1 + Z_2 J_2)^2 - (Z_1 J_1^2 + Z_2 J_2^2)}{Z_1 J_1 + Z_2 J_2}$$

$$\Theta = Z_1 J_1 + Z_2 J_2$$

soit avec x pour le rapport du nombre de premiers et de seconds voisins $x = Z_1/Z_2$

$$J_1 = \frac{\Theta}{Z_1} - x J_2$$

$$J_2 = \frac{x \Theta / Z_1 \pm \sqrt{(x \Theta/Z_1)^2 + (x^2+x)((\Theta - T_c)\Theta/Z_1 - (\Theta/Z_1)}}{x^2 + x}$$

Ces formules ont été appliquées dans diverses hypothèses :

Z_1 : 6 premiers voisins

Z_2 : 30 seconds voisins

Ceci correspond à l'approximation de Baltzer qui considère 30 voisins éloignés et négligent 6 troisièmes voisins écrantés par les premiers voisins.

Diagramme de phase déterminée à l'aide de la méthode variationnelle en considérant 30 "seconds" voisins . Les interactions utilisées sont elles aussi déterminées par cette méthode .

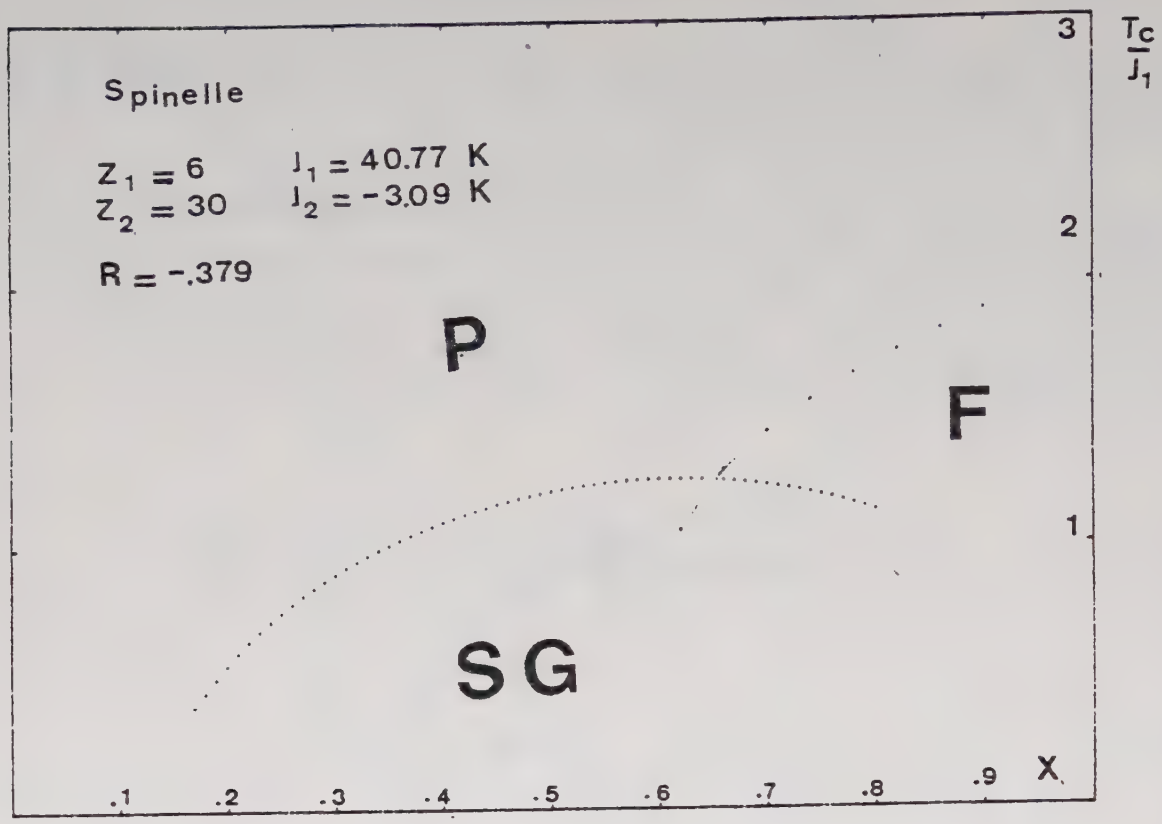
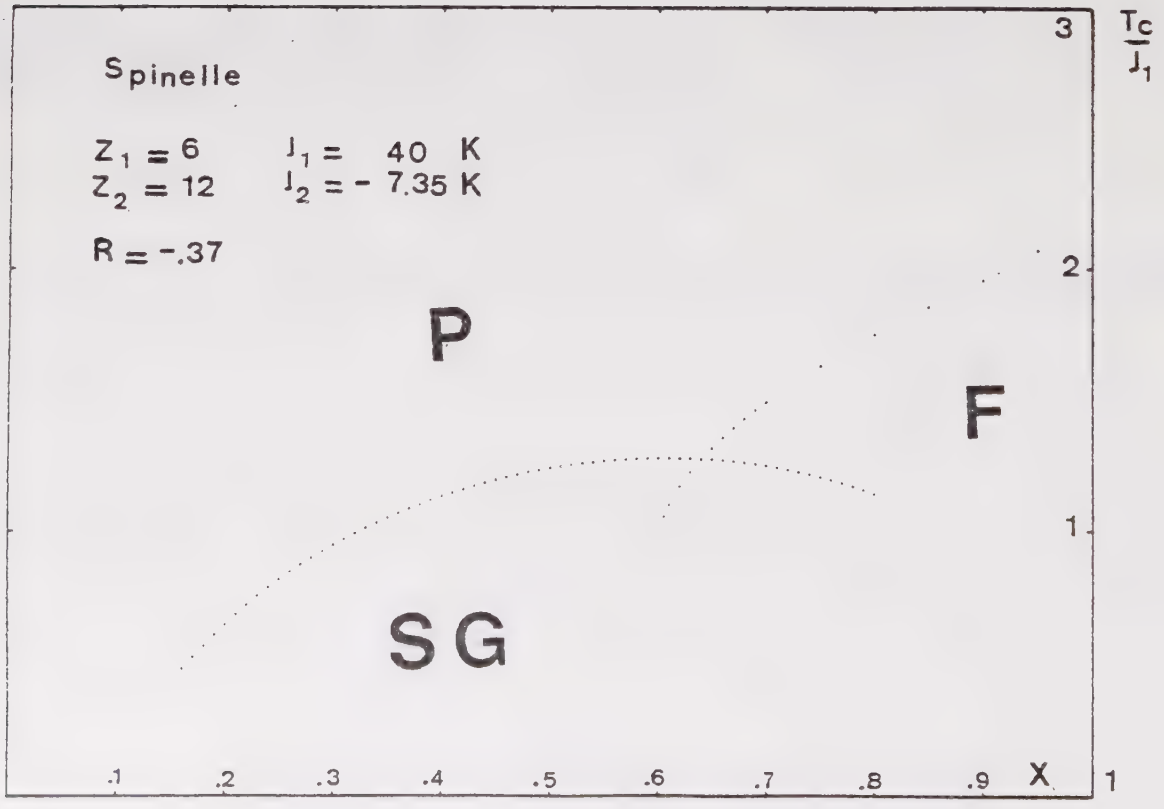


Diagramme de phase déterminée à l'aide de la méthode variationnelle en considérant 12 "seconds" voisins . Les interactions utilisées sont déterminées dans le cadre de cette méthode variationnelle



Nous avons aussi calculé ces interactions dans deux autres cas :

Z_2 = 12 voisins : en ne comptant que les troisièmes voisins

Z_2 = 6 voisins : en ne comptant que les troisièmes voisins non écrantés par les premiers voisins.

Nous avons tracé, avec l'aide des auteurs de la théorie, les trois diagrammes de phase ; et nous avons déduit les concentrations P^* de disparition du ferromagnétisme, ainsi que la concentration de percolation de la phase "verre de spins". Le diagramme ne change pas qualitativement. Ceci rejoint la remarque faite sur le diagramme de K. Binder et al : ce n'est pas l'interaction second voisin qui joue un rôle, mais le rapport entre les interactions, pondéré par le nombre de voisins considéré $R = Z_1J_1/Z_2J_2$

Z_2	J_1(K)	J_2(K)	R	P^*	P_c
30	40.77	-3.09	-.379	0.652	.03
12	40.0	-7.35	-.37	0.65	.06
6	39.02	-13.69	-.351	0.645	.09

On voit donc, que quelque soit le modèle choisi, le rapport R varie peu ; de même pour le diagramme de phase et ses principales caractéristiques la concentration P^* de 0.65 est trop faible, comparé à l'expérience 0.85.

La température de ce point critique est la température verre de spin la plus élevé que l'on doit observer ; l'ajustement est, là aussi assez mauvais : 1.3 J_1 pour la théorie soit 52.26 K ; et 17 K pour l'expérience. Cette grandeur varie peu avec le modèle considéré.

Pour tester cet ajustement du modèle et des expériences et voir l'influence du réseau et des interactions, nous avons essayé d'ajuster le diagramme de phase de $Eu_x\ Sr_{1-x}\ S$. Là aussi nous avons calculé les interactions J_1 et J_2 dans le cadre de la théorie variationnelle.

Diagramme de phase du système $Eu_x Sr_{1-x} S$ determiné à l'aide de la méthode variationnelle et des interactions de la littérature .

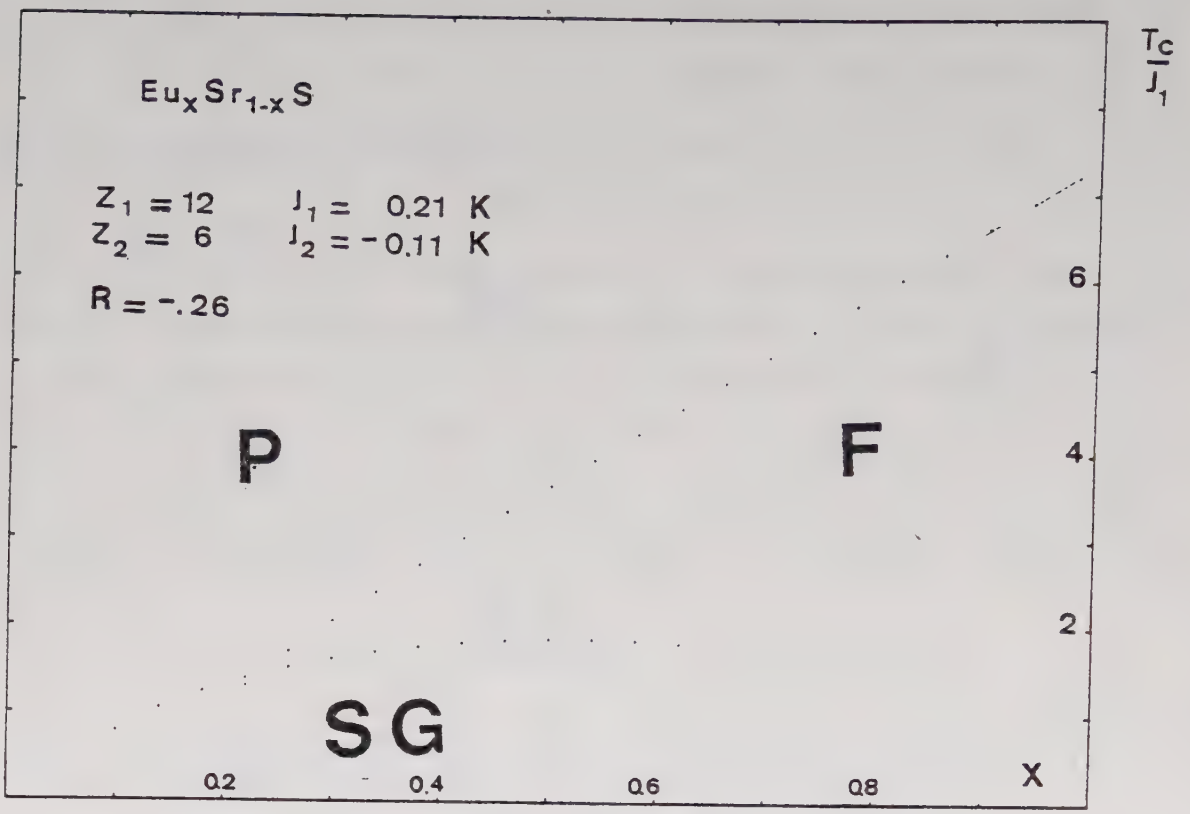
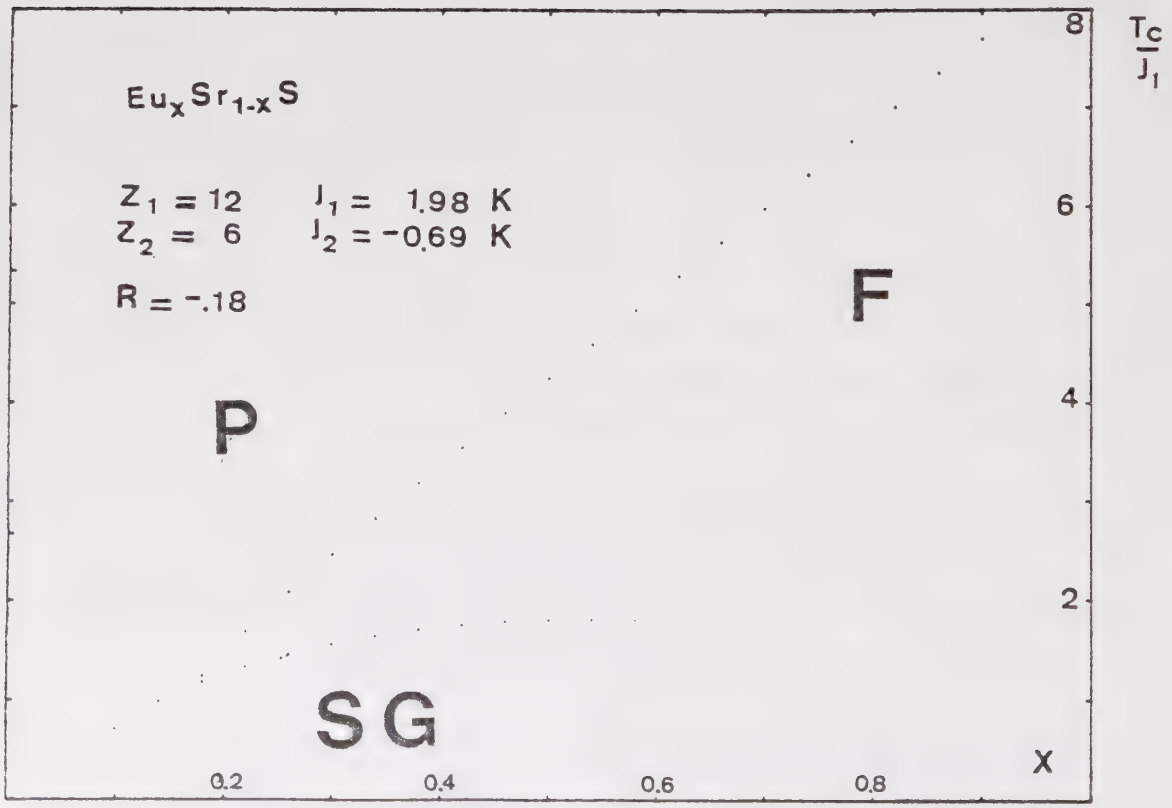


Diagramme de phase du système $Eu_x Sr_{1-x} S$ déterminé par la méthode variationnelle les interactions utilisées sont déterminées dans le cadre de cette méthode .



On constate le même décalage de la concentration de percolation du ferromagnétisme vers des valeurs bien plus faibles que celles des expériences. La valeur de P^* donnée par l'expérience est de 0.51. Les valeurs obtenues par la théorie variationnelle est de l'ordre de 0.17.

Si on calcule le diagramme de phase en prenant pour les interactions les valeurs de la littérature, les choses ne s'arrangent pas beaucoup et la valeur de T_c pour le composé pur n'est pas du tout ajustée, comme dans le cas de la série de spinelle au Cadmium.

Ceci nous permet de tirer un certain nombre de conclusions : Il faut appliquer dans le cadre de cette théorie des valeurs d'interactions déduites de la théorie variationnelle pour être cohérent. Les diagrammes de phase obtenus représentent qualitativement alors le diagramme expérimental.

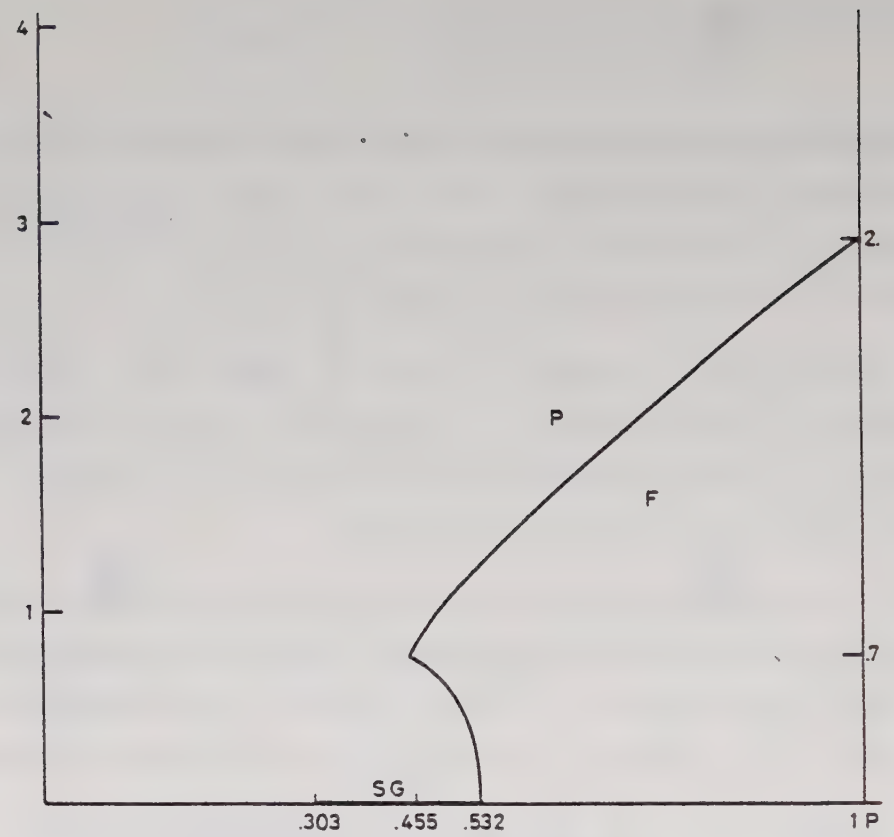
On constate que cette théorie sous-estime systématiquement la concentration de disparition du ferromagnétisme P^*.

Dans le cas des spinelles elle surestime beaucoup la température T_g de la phase verre de spins ; l'effet est moins net dans le cas de $Eu_x Sr_{1-x} S$ où la température T_g prédite est presque acceptable.

Il n'en reste pas moins que la forme du diagramme de phase est en accord avec les expériences. Cette théorie ne permet pas de prédire la ligne de transition entre la phase ferromagnétique et verre de spins ; elle ne s'interroge pas non plus sur la stabilité de la phase verre de spins obtenue.

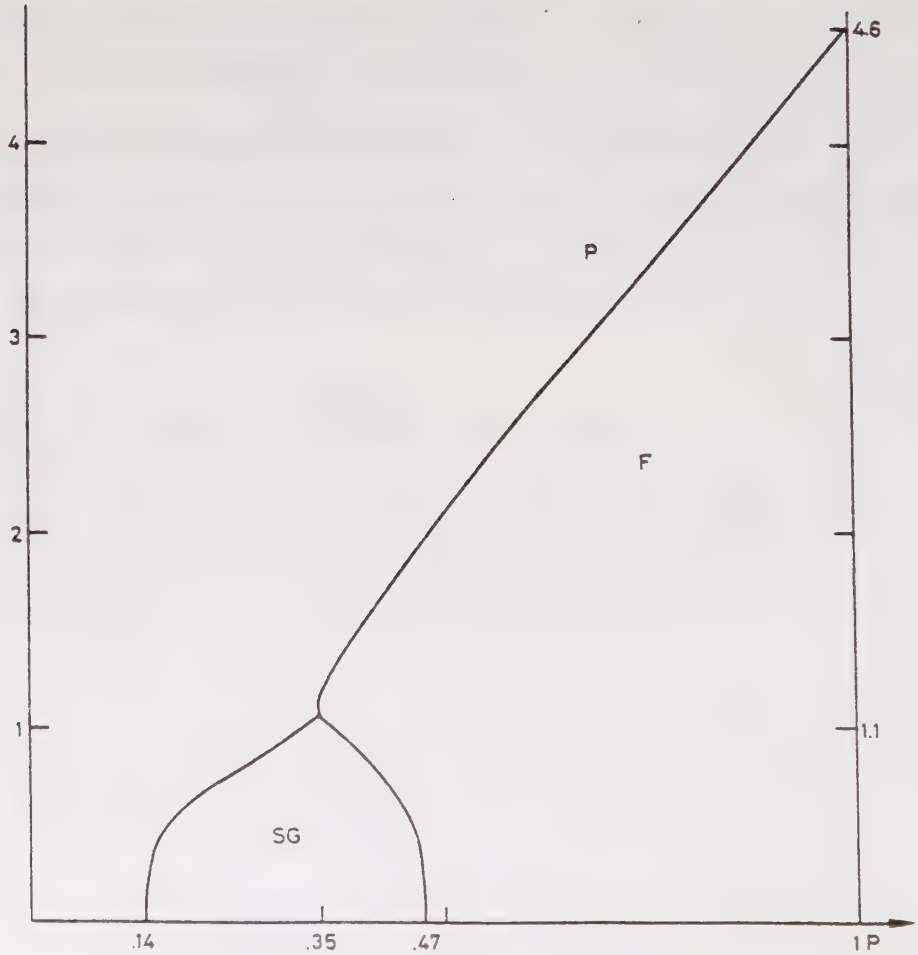
Pour remédier à ces divers inconvénients, les auteurs ont alors développé une nouvelle théorie ; mais celle ci n'a pu être ajustée sur les expériences faites ; en effet elle s'intéresse à un système de spins d'Ising interagissant uniquement par les premiers voisins avec des liaisons de signe aléatoire que l'on dilue. Cette modélisation est assez aloigné du cas des spinelles.

$T/|J|$.



PHASE DIAGRAM FOR THE SIMPLE CUBIC
LATTICE WITH C = .1

$T/|J|$



PHASE DIAGRAM FOR D = 4 AND C = .2

D. STABILITE DE LA PHASE DE SPIN EN DIMENSION TROIS ET QUATRE

Les auteurs étudient donc un système de spins d'Ising sur un réseau cubique ou hyper-cubique intéragissant par les premiers voisins.

La loi de probabilité des interactions fait intervenir une proportion c de liaisons négatives pour obtenir un système frustré et voir apparaitre une phase verre de spins.

On étudie ce système par la méthode de renormalisation dans l'espace réel. On transforme un amas de 2^d spins (où d est la dimension de l'espace) en un spin unique en tenant compte d'un facteur d'échelle.

La fiabilité de cette méthode a été testé par les auteurs sur le système bidimensionnel non frustré, dans le cas d'un amas de 4 spins et de 9 spins.

Les courbes et les résultats sont présentés avec le test de la théorie des répliques ; elles montrent l'intérêt de la méthode.

Dans le cas des systèmes tri-dimensionnels, et pour des systèmes frustrés, cette théorie prévoit une phase verre de spins si la concentration de liaisons négatives est assez faible. Elle correspond au rapport critique de la théorie précédente ; et elle vaut 0.204 en dimension 3 et 0.291 en dimension 4.

L'intérêt de cette méthode est de donner la stabilité de la phase verre de spin. On constate, en dimension 4 que le diagramme de phase est qualitativement comparable aux diagrammes précédemment étudiés par la théorie des répliques.

Le fait surprenant est de constater que, à trois dimensions, la phase verre de spins n'est stable qu'à température nulle.

Ceci montre que la stabilité thermodynamique des verres de spins à trois dimensions est encore un problème ouvert.

REFERENCES DIAGRAMMES DE PHASES

(1) K. Binder et al, Z. physic B36 (1979) 161

(2) S. Sarbach et al, J. Physic C13 (1980) 5033

(3) A. Benyoussef Thèse Rabat 1979

(4) A. Benyoussef et al, J. of Physic C preprint

(5) A. Benyoussef et al, Phys. Let. A86 (1981) 181

CONCLUSION

Que peut-on dire en conclusion ?

Faisons d'abord un bref récapitulatif des principaux résultats à partir des diagrammes de phase :

* Le comportement verre de spins des deux séries de spinelles est confirmé tant par les mesures continues que par les susceptibilités alternatives.

* Des problèmes apparaissent dans les concentrations faibles de la série au Cadmium où l'on observe des irréversibilités notables au dessus de T_g.

* A plus haute température le comportement superparamagnétique renseigne sur l'ordre à courte distance.

* La phase ferromagnétique, présente dans les composés les plus concentrés de la série au Cadmium, ne semble pas persister jusqu'à OK. Les susceptibilités alternatives laissent supposer l'apparition d'une phase gelée.

* Les mesures de relaxations faites de part et d'autre de la concentration de percolation du ferromagnétisme prouve le comportement verre de spins de cette phase gelée.

L'interprétation de ces diagrammes de phase par des théories de champ moyen est très qualitative.

Comme le montre les tests de ces théories sur des modèles simples, les approximations faites favorisent la phase ordonnée et donc surestiment nettement les températures de transition et les concentrations de percolation.

Les tentatives faites en recalculant les interactions magnétiques (même au delà de la plage de stabilité du ferromagnétisme [$R > -0,25$]) ne font que surestimer la phase verre de spin sans augmenter la pente de la ligne de transition paramagnétisme-ferromagnétisme. Or c'est là l'un

des principaux désaccords avec les expériences.

Les théories de renormalisation dans l'espace réel permettraient de prévoir la disparition rapide du ferromagnétisme observée ($p^* \simeq 0,85$) mais la phase verre de spin prévue n'existe alors qu'à température nulle.

Quel est l'avenir de ces études ?

Actuellement un certain nombre d'expériences étudient la phase verre de spins que l'on a mise en évidence :

- RPE (D. Fiorani SSC 41 (1982) 537)
- Diffraction de neutron sur Zn Cr_{2x} Al_{2-2x} S_4
- Spectroscopie Mössbauer.

Des mesures de chaleur spécifique permettraient de confirmer le comportement verre de spins. Du point de vue magnétique, les mesures de relaxations présentées ne sont qu'une amorce d'étude de la dynamique de ces composés, qu'il serait intéressant de poursuivre plus précisément en parallèle avec des susceptibilités alternatives haute fréquence.

Deux zones semblent principalement intéressantes :

* Les faibles concentrations où la phase verre de spins apparait (10 % - 25 %). Rappellons ici les expériences en cours sur l'influence de la préparation des échantillons (homogénéité) sur T_g et T_i.

* Les fortes concentrations (80 % - 95 %) où la phase ferromagnétique disparait. Des monocristaux permettraient d'étudier le comportement critique au voisinage de T_c et de T_g.